N° D'ENREGISTREMENT
AU C.N.R.S.
AO 6232

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

Madame LIEGEOIS Chantal

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse: "SUR LA REDUCTION A L'ELECTRODE A GOUTTES DE MERCURE DES SOLUTIONS CHLORHYDRIQUES DE TITANE IV EN PRESENCE DE DIFFERENTS POLYOLS".

Second Sujet: "CIRCUITS FLUIDIQUES".

soutenue le : 28 FEVRIER 1972 devant la commission d'examen :

MM.	SOUCHAY	Président
	CHATELET	Examinateur
	GUIOCHON	Examinateur
	LENZI	Invité

N° D'ENREGISTREMENT
AU C.N.R.S.
AO 6232

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

Madame LIEGEOIS Chantal

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse: "SUR LA REDUCTION A L'ELECTRODE A GOUTTES DE MERCURE DES SOLUTIONS CHLORHYDRIQUES DE TITANE IV EN PRESENCE DE DIFFERENTS POLYOLS".

Second Sujet: "CIRCUITS FLUIDIQUES".

soutenue le : 28 FEVRIER 1972 devant la commission d'examen :

MM.	SOUCHAY	Président
	CHATELET	Examinateur
	GUIOCHON	Examinateur
	LENZI	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie XII de l'Université de Paris VI sous la direction de Monsieur le Professeur CHATELET auquel je tiens à adresser le témoignage de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'y a réservé.

J'exprime ma très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur SOUCHAY, Président du Jury de cette thèse, qui m'a fait bénéficier de ses précieux conseils et facilité l'accès à son laboratoire pour y réaliser certains compléments expérimentaux.

Monsieur le Professeur GUIOCHON a bien voulu participer à ce Jury, ce qui concrétise les rapports chaleureux existant au sein de l'équipe d'enseignement qu'il dirige et dont j'ai la chance de faire partie.

Je remercie bien sincèrement Monsieur LENZI pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail et les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Enfin, il m'est particulièrement agréable de remercier le personel du laboratoire qui m'a encouragée par sa sympathie, Madame ARNAL pour sa collaboration technique, Mademoiselle BAQUET pour la frappe de cette thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534912_0003

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : MISE AU POINT SUR LA CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE TITANE.

A) Complexes du titane. 3

B) Propriétés des solutions aqueuses de titane. 10

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.

A) Choix d'une méthode de travail. 15

B) Conditions expérimentales. 18

C) Polarographie en présence d'éthylène-glycol. 21

D) " " de glycérol. 31

E) " " de mannitol et érythritol. 42

CHAPITRE III : COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIVERS POLYOLS SUR L'ASPECT DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL. APPLICATION AU DOSAGE TU TITANE. 47

A) Etude aux pH inférieurs à 2,50. 48

B) Etude aux pH supérieurs à 7,00. 55

C) Etude aux pH compris entre 2,5 et 7,0. Vague catalytique de l'hydrogène. 59

D) Conclusions relatives au dosage du titane. 60

CHAPITRE IV : ASPECT THEORIQUE DES REACTIONS. ESSAIS DE CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES. 63

A) Méthode de calcul des constantes de formation des complexes successifs à partir de résultats polarographiques. 67

B) Recherche des éléments nécessaires au calcul des constantes de stabilité des espèces. 75

C) Résultats obtenus aux pH inférieurs à 2,50. 83

D) Distribution des espèces hydroxylées du titane dans les solutions acides. 96

E) Résultats obtenus aux pH supérieurs à 2,50. 102

CONCLUSION 107

ANNEXE 1 : ANOMALIE DES SOLUTIONS GLYCOLIQUES 109

ANNEXE 2 : COMPLEMENTS EXPERIMENTAUX 115

ANNEXE 3 : PROGRAMMES DE CALCUL AUTOMATIQUE 120

BIBLIOGRAPHIE 133

INTRODUCTION

La vague polarographique obtenue par réduction des solutions aqueuses de titane tétravalent à l'électrode à gouttes de mercure est connue depuis fort longtemps mais difficilement utilisable à des fins pratiques en raison de l'hydrolyse importante des sels de ce métal dans les solutions de faibles pH.

De nouvelles possibilités de dosage apparaissent si l'on provoque la régression de cette hydrolyse en introduisant, par exemple, des agents complexants dans les solutions aqueuses.

C'est dans ce but que nous avons choisi d'étudier la complexation du titane par différents polyols dont l'influence sur les solutions de ce métal n'a pas encore été examinée jusqu'à ce jour.

L'étude détaillée des polarogrammes tracés en modifiant la concentration du titane, la concentration et la nature du polyol, le pH de solutions chlorhydriques, nous a simultanément fourni des précisions théoriques sur l'électroréduction.

En effet, les mesures polarographiques contribuent à la prévision des réactions chimiques en nous permettant de déterminer les valeurs des constantes de stabilité des espèces électroréductibles.

Bien que dans ce domaine, la connaissance de l'ordre de grandeur des valeurs numériques suffise souvent, la polarographie n'a été que peu utilisée jusqu'à maintenant dans un tel dessein du fait de l'imprécision des procédés graphiques nécessaires au traitement des résultats.

Le développement de l'utilisation des programmes de calcul automatique permet d'envisager un nouvel essor de l'analyse par polarographie puisque la précision des valeurs numériques finales s'en trouve grandement améliorée.
C'est ainsi qu'après avoir étendu les possibilités de dosage du titane, préci-

sé les conditions d'hydrolyse de ce métal, nous avons complété notre travail en déterminant les constantes de stabilité des espèces présentes dans les milieux étudiés.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

I MISE AU POINT SUR LA CHIMIE DES SOLUTIONS CONTENANT DU TITANE

A) COMPLEXES DU TITANE

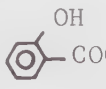
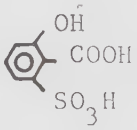
Les colorations obtenues par addition de réactifs organiques à des matériaux contenant du titane ont été utilisées depuis fort longtemps [1][2] pour caractériser cet élément, puis, pour le doser.

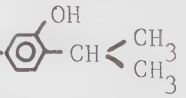
Les produits organiques que les auteurs emploient le plus fréquemment peuvent être classés en trois catégories :

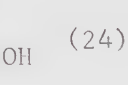
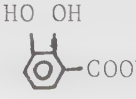
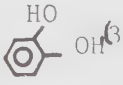
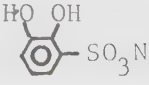
1) Polyacides linéaires : oxalique $HOOC-COOH$ [3] à [14]
malonique $HOOC-CH_2-COOH$ [5][8][15][16]
tartrique $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$ [9][17] à [21]
citrique $HOOC-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-CH_2-COOH$ [9][11][18]

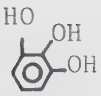
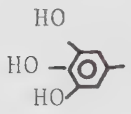
2) Composés possédant au moins une fonction phénol et :

a) un seul noyau benzénique :

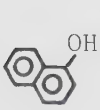
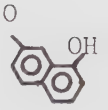
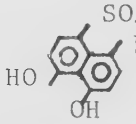
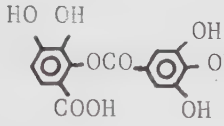
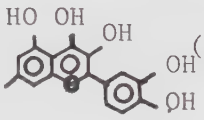
- acides salicylique  [1][2][7][22] à [26] et sulfosalicylique  [5][6][23][24][26] à [28], aldéhyde salicylique [24][29]

vanilline [24][30], thymol  [1][2][24][31].

- acides résorcylique  [24][33] et protocatéchuique  [6][9][28][34][35], pyrocatéchol  [32], tiron  [24][31][32].

pyrogallol  (1)(2)(24)(33) et acide gallique  (1)(2)(6) (28)(33)(34)(37)

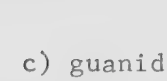
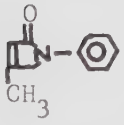
b) plusieurs noyaux benzéniques :

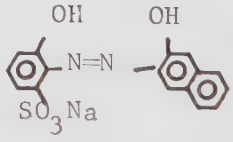
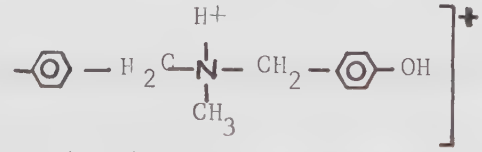
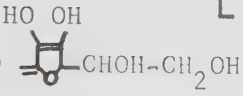
- naphtol  (1)(2)(24)(38), di-hydroxy 1-8 naphtalène  (39), acide chromotropique  (2)(8)(24)(31)(32)(40) à (43), acide tannique  (34) et catéchol  (35)(43).

3) Composés azotés :

a) hydroxylamines substituées : N-acétyl N-phényl hydroxylamine (45)
N-cinnamoyl N-phényl hydroxylamine (46)
N-benzoyl N-tolyl hydroxylamine (46)

b) acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.) (5)(7)(31)(44)

c) guanidine  (21), cupferron (32)(48), antipyrine  (32).

Certains réactifs tels que le "solochrome violet RS"  (48), la typirogine  Cl⁻ (50), l'acide ascorbique  (24)(51)(52), le 8 quinolinol (ou oxine) (30)(32)

(53) à (56) sont difficiles à placer dans l'un des groupes précédents du fait de leur complexité.

Les couleurs obtenues au cours des réactions sont plus ou moins fugitives [1] et leur intensité dépend naturellement des quantités de produits mises en oeuvre pour les réaliser.

Elles révèlent la formation d'un "complexe".

Un "complexe" étant généralement défini comme "une espèce formée par l'association d'une ou plusieurs espèces susceptibles d'existence indépendante" [57], la notion de réaction de complexation s'étend pour le titane aux espèces obtenues en milieu fluorhydrique [51][58][59], chlorhydrique [2][27][42][50][60] à [65], chlorique [65], perchlorique [26][36][37][59][65], sulfocyanhydrique [42][44][67] à [71], sulfurique [8][10][11][18][19][32][36][51][53][60] à [63][71] à [76], phosphorique [2][51][61], pyrophosphorique [77] et phénylarsénique [32].

L'action de l'eau oxygénée sur une solution de titane est aussi une méthode de dosage très employée [32][78] car elle sert souvent de référence pour établir la validité de procédés d'analyse plus récents [13] du fait de sa très grande sélectivité.

Les complexes formés, colorés ou non, ne sont pas tous solubles dans l'eau. On peut alors souvent les dissoudre dans un alcool [24][38][40], le chloroforme [44] à [47][53][54] ou le diméthylformamide [24][41][55], d'où des procédés éventuels de séparation du titane.

Quoiqu'il en soit, dans la plupart des cas, le système chimique considéré comporte au moins trois constituants dont deux ligands possibles. Il en résulte la possibilité d'obtenir "des complexes mixtes" [31] du titane. Si l'un des ligands a un fort pouvoir complexant, l'autre ne joue plus qu'un rôle auxiliaire, éventuellement exploitable à des fins théoriques, (voir tableau I) et peut même, à la limite, en première approximation, être négligé si ses interactions avec l'élément coordinateur du complexe sont faibles. La réaction de complexation s'en trouve grandement simplifiée et peut alors être décrite par : [79]

$$n\,A + i\,Z \rightleftharpoons X$$

A : espèce coordinatrice
Z : ligand
X : espèce complexe

Il semble que, pour le titane, n soit le plus souvent égal à 1 : un tel complexe mononucléaire est mis en évidence par Rumpf [32] pour les solutions aqueuses jaunes obtenues en présence d'eau oxygénée.

Les auteurs déterminent généralement les rapports $\frac{\text{quantité de complexant}}{\text{quantité de titane}} = \frac{i}{n}$ qu'ils trouvent égaux à 1,2,3,4,6 (voir tableau I).

Les travaux relatifs à la structure géométrique des complexes montrent que la coordinence maximum du titane est égale à 8 [30], ce qui est en bon accord avec les valeurs citées ci-dessus pour i : le titane est, par exemple, octacoordiné dans le complexe obtenu en présence de 4 moles de 8 quinolinol, celui-ci jouant le rôle de bidentate. La coordinence la plus courante du titane semble toutefois être égale à 6, comme pour le complexe obtenu en présence d'eau oxygénée [32] ou avec 4 moles d'aldéhyde salicylique dont deux sont bidentées et deux monodentées [30].

La variété des valeurs indiquées pour i rend probable l'existence de complexes "successifs" pour les solutions de titane. Ceux-ci ont été étudiés par SOMMER et ses collaborateurs [23][31][40][41][44] au cours des années 1957 à 1960 puis, plus récemment, par VENKATESWARLU, ATHAVALE et leur équipe [5][8].
Ces derniers dénoncent quelques valeurs anormales de $\frac{i}{n}$ trouvées par les précédents et par BABKO [3], résultats imputables au fait qu'ils n'auraient pas tenu compte de l'influence des ligands auxiliaires sur les équilibres intervenant en solution.

Cette influence dépend naturellement de la stabilité relative

des complexes en présence. Celle-ci peut être appréciée lorsqu'on détermine les constantes de formation (ou dissociation) des complexes. Vu le nombre des équilibres concernés, il est aisé de comprendre que cette détermination est très délicate d'où la rareté et la divergence des résultats numériques correspondants. Des indications bibliographiques regroupées au tableau I on peut déduire : que les ligands sont d'autant moins complexants que le pH des solutions est acide, que l'augmentation du pH se traduit par une série d'équilibres successifs entre des espèces de plus en plus condensées, équilibres qui sont simultanément très dépendants du milieu réactionnel.

Dans leur ensemble, les travaux lus soulignent l'importance capitale jouée par le rôle de l'acidité du milieu de travail sur les résultats expérimentaux obtenus et montrent que l'étude théorique de la chimie de coordination du titane se trouve en fait peu développée par rapport à ses nombreuses applications pratiques.

Ceci est en relation directe avec la facilité d'hydrolyse et même de polymérisation des sels de titane en solution, propriétés qui proviennent du fait que le titane est un élément de transition [32][80].

ligand	milieu réactionnel	pH	i	constante de stabilité	référence bibliograph.
COMPLEXES MONONUCLEAIRES n = 1					
acide oxalique	HCl 0,5 N ou $HClO_4$ 0,03 N	1 1 5	$\frac{1}{2}$	$KD_1=2,5x10^{-5}$ $KD_2=5x10^{-4}$	(3)
			Précipitation de l'hydroxyde de titane		
	H_2SO_4 ?	4	2		(12)
acide malonique	serait moins complexant que l'acide oxalique				(8)
		4,5 4,5 à 5,2	2 3		(15)
acide tartrique	HCl		1	$KD_1=1,2x10^{-11}$	(17)
acide salicylique	acide dilué		3	$KD_3=0,8x10^{-6}$	(27)
	L.A.=acide oxalique ?	4,0 4,0	1 2		(25)
	L.A. = E.D.T.A. ou acide oxalique ou acide malonique	4,0	2 et complexe mixte avec un excès d'E.D.T.A. 2 2		(7)
acide sulfo-salicylique	acide sulfurique	1 2,7 2,7	1 1 et 2 1 et 2 et 3	tableau de valeurs pour log K_i	(6)
	présence d'E.D.T.A.	sans influence	2	log K_2=23,15	(5)
	? présence d'E.D.T.A.	2 à 5 5,30	2 complexe peu stable log K_2 2 3		(31)
acide proto-catéchuique	sulfurique 1,87 N	1,00	1		(6)
	sulfurique + acétate d'ammonium L.A. = oxalate	2,0 2 à 3,8 3,8 à 5 5 5	1 1 ⟶ 2 2 ⟶ 3 7,9 valeurs anormales 3	K_1= 3,5x10^{-5} K_1= 3,9x10^{-2} K_2= 9,3x10^{-8} log K_3 = 10,9	(34)

ligand	milieu réactionnel	pH	i	constante de stabilité	référence bibliograph.
acide gallique	sulfurique et, pour comparer, oxalique ou tartrique	2,7 1,0	1 et 2 effet minime, pas de complexe mixte		(6)
	L.A. acide oxalique	5,0	3	log K_3 11,5	(35)
acide chromotropique	sulfurique	1,5 7	1 et 2 hydrocomplexes		(40)
	sulfurique	1,87 à 2,90 5,20	2 et 3 3	log K_2 =6,18 $\pm$ 0,12 log K_3=10,59 $\pm$ 1,11	(41)
	sulfurique : mêmes résultats que SOMMER (39)(40) L.A.=acide oxalique	2,5 5,0	1 2	log K_1 =25,1	(8)
catéchol	présence d'oxalate	5,0	3	log K_3=9,0	(35)
	base quaternaire	3 4	1 2		(44)
E.D.T.A.	HCl ou H_2SO_4 3 M	2 2	1 1 forme hydroxo	KD = 5×10^{-22} KD = 5×10^{-18}	(47)
	présence acide sulfo-salicylique	?	1	pas de complexe mixte	(44)
H_2O_2		?	1	K = $1,12\times10^{-4}$	(32)
COMPLEXES POLYNUCLEAIRES n = 2					
catéchol	base quaternaire	1,2 - 1,4	1		(44)
acide tartrique	le produit de départ est l'hydroxyde de titane		3	KD = 3×10^{-21}	(17)
RÉACTIONS DE POLYMERISATION		(voir paragraphe ultérieur)			

TABLEAU I : Résumé bibliographique relatif aux complexes du titane. K représente la constante de formation du complexe, KD sa constante de dissociation, L.A. un "ligand auxiliaire".

B) PROPRIETES DES SOLUTIONS AQUEUSES DE TITANE

Le titane est l'élément de transition de numéro atomique Z=22 d'où sa structure électronique :

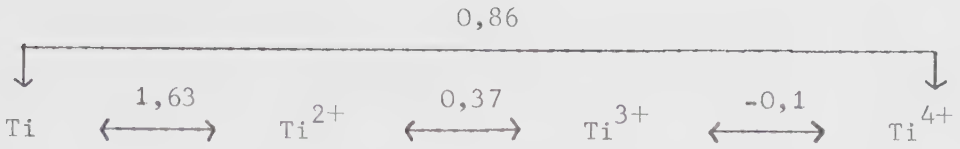
$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$$

Le titane manifeste quatre états de valence ionique allant de + 1 à + 4, valence maximum qui correspond à la somme des électrons répartis dans les orbitales 3 d et 4 s dont les énergies sont très voisines.
Les électrons externes qui devraient se trouver répartis comme suit pour :

$$Ti^{+} : 3d^2\ 4s^1 \longrightarrow 3d^3$$
$$Ti^{++} : 3d^2\ 4s$$
$$Ti^{+++} : 3d^1\ 4s^0$$
$$Ti^{++++} : 3d^0\ 4s^0$$

ne le sont pas en fait exactement pour Ti^{+} (81) car la stabilité de l'orbitale 3 d augmente par rapport à celle de l'orbitale 4 s quand la charge de l'ion augmente d'une unité. Les valeurs des quatre potentiels successifs d'ionisation de l'élément sont : 6,8 eV - 13,6 eV - 27,6 eV et 43,0 eV, d'où une oxydation difficile des ions bivalent en trivalent et trivalent en tétravalent en solution, à moins qu'un élément extérieur ne fournisse l'énergie nécessaire à la réaction. Les ions de plus faibles valences sont peu stables par rapport au métal et aux autres degrés d'oxydation, ceci d'autant plus que le titane n'est que le deuxième élément de la première série des éléments de transition.

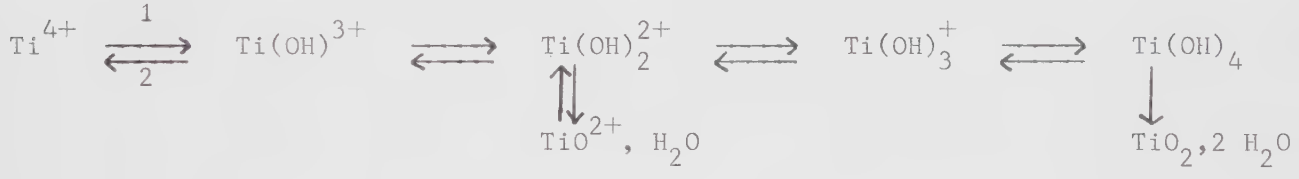
Le degré d'oxydation le plus stable est le degré 4. Les composés tétravalents conservent un caractère partiellement covalent. Le bioxyde TiO_2 est amphotére, l'hydroxyde de titane est à la fois faiblement acide et faiblement basique. Ce sont ces composés qui, avec les halogénures, dominent la chimie de l'élément. Ils sont facilement hydrolysables. Les équilibres entre les différentes espèces ioniques ne sont accessibles qu'en milieu acide où les potentiels red-ox des couples sont les suivants :



La fonction basique des différents oxydes correspondants augmente quand la valence du titane diminue, les halogénures deviennent simultanément moins facilement hydrolysables.

En solution basique, le métal conduit directement à l'oxyde hydraté :

Le caractère amphotère de TiO_2 et la facilité d'hydrolyse des sels de titane IV se traduit, en solution, par la présence d'espèces hydroxylées $Ti(OH)_n^{(4-n)}$ régies par les équilibres suivants :



L'hydroxyde finalement obtenu en milieu basique ne précipite pas obligatoirement car les cations hydroxylés ont tendance, en présence d'un plus grand nombre d'ions OH^-, à se condenser de façon croissante pour former des "polycations" (82) : en effet, les groupes OH^- peuvent se lier directement à deux atomes métalliques puisqu'ils sont fortement coordinants. Les polycations formés demeurent en solution colloïdale et empêchent la précipitation immédiate de l'hydroxyde. La coagulation de celui-ci a été étudiée par BABKO (62) et ses collaborateurs en solutions chlorhydriques 0,1 N à 1 N, pour des concentrations en titane comprises entre 10^{-3} mole/litre et 10^{-2} mole/litre, dans lesquelles les particules colloïdales existent déjà en présence de TiO^{2+}. Leurs résultats -

prévisibles d'après PHILLIPS et WILLIAMS [80] pour des ions métalliques centraux d'état de valence égal ou plus grand que 3 - ont été confirmés par les travaux de NABIVANETS et KUDRITSKAYA [64] qui soulignent le rôle joué par la concentration en titane de la solution pour obtenir des espèces monomère ou polymère : si cette concentration demeure inférieure à 10^{-3} mole/litre, le facteur de polymérisation P est égal à 1 quelle que soit l'acidité des solutions chlorhydriques ; par contre, P atteint sa valeur maximale 7 pour une concentration molaire en titane.

Les espèces obtenues seraient des hétéropolycations : - $Ti(H_2O)_n$ "" $Cl\text{-}Ti(H_2O)_n$ "" en milieu très acide ou concentré en ions Cl^-. Par chauffage des solutions vers 110°C, DOLMATOV [19] obtient des polycations avec "pont oxygène"

$$(Ti_2O_2\ (OH)_3)^+ \quad \text{et} \quad (Ti_4O_6\ (OH)_3)^+$$

dont il prouve l'existence par la valeur inférieure à 1 de la charge spécifique de l'espèce.

L'étude des divers équilibres acido-basiques ci-dessus doit donc être effectuée avec des solutions dont la concentration en titane n'excède pas 10^{-3} mole/litre pour ne pas être compliquée par les phénomènes de polymérisation. LIBERTI, CHIANTELLA et CORIGLIANO [53] ont établi un diagramme de distribution des espèces hydroxylées du titane en fonction du pH compris entre 1 et 3 et pour des solutions diluées en titane que nous reportons figure 1.

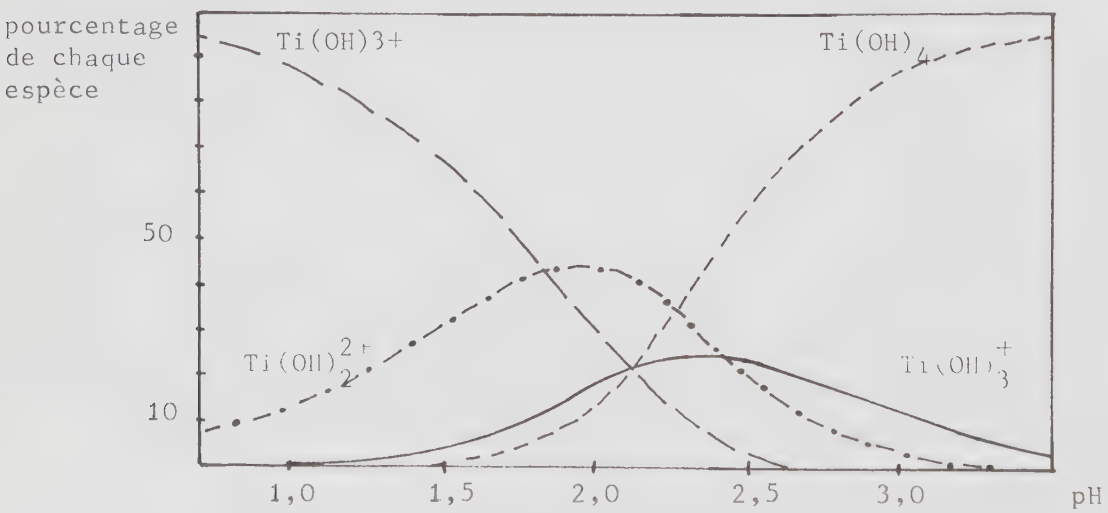


FIGURE 1 : Diagramme de distribution des espèces hydroxylées du titane en solution diluée de pH compris entre 1 et 3.

Tous les auteurs sont en accord avec cette répartition des espèces pour affirmer que Ti^{4+} n'est présent qu'en solution acide très concentrée (environ 10 M). DELAFOSSE étend le domaine d'existence de $Ti(OH)^{3+}$ aux solutions de pH inférieur à 0,3.

La présence de $Ti(OH)_2^{2+}$ est, par contre, nettement controversée : rejetée par DELAFOSSE [65] pour qui TiO^{2+} prédomine dès que le pH devient supérieur à 0,4 et néanmoins admise par BEUKENKAMP et HERRINGTON [83]. Pour NABIVANETS [63][89], qui confirme l'existence de TiO^{2+} aux pH inférieurs à 1,3, l'obtention de cette espèce stable serait possible en raison des valeurs très identiques des énergies de formation de $Ti(OH)^{3+}$ et $Ti(OH)_2^{2+}$. Son étude de l'hydrolyse de l'ion titanyl entre pH 1,4 et 1,6 le conduit, par suite, à une espèce oxo-hydroxylée : $TiO(OH)^{+}$. BABKO [76] signale des complexes de ce type comme stade intermédiaire d'obtention de $(Ti(SO_4)_3)^{2-}$ en milieu sulfurique 8 M alors que BEUKENKAMP n'envisage que des intermédiaires hydroxylés puisqu'il nie l'existence de l'ion titanyl. Ces divergences s'expliquent par le fait que la réduction de TiO^{2+} peut procéder par différents mécanismes cinétiques. GIERST et LIENARD [73] en développent trois qui vérifient aussi bien l'équation expérimentale obtenue en milieu sulfurique ; chacun d'eux fait intervenir plusieurs équilibres. Plus récemment, HABASHY [71] envisage même le remplacement de la liaison Ti - O forte par une liaison Ti - H_2O plus faible qui facilite la réduction du titane tétravalent en titane trivalent.

La présence des différentes espèces, est, de surcroît, assujettie aux conditions de solubilité dans le milieu considéré. BABKO et ses collaborateurs donnent les valeurs suivantes des produits de solubilité :

$$(TiO(OH)^{+}).(OH^{-}) = 3{,}1 \times 10^{-17}$$

$$(TiO^{2+}) \cdot (OH^{-})^2 = 1.10^{-29}$$

à 25°C, la force ionique du milieu étant égale à 0,1 et le coefficient d'activité de l'ion titanyl estimé à 0,33.

LIBERTI [53] calcule par ailleurs : $(Ti(OH)^{3+}).(OH^{-})^3 = 10^{9,34}$

Cet auteur indique dans le même ouvrage les valeurs des constantes de formation des espèces hydroxylées successives obtenues par hydrolyse de plus en plus poussée de $Ti(OH)^{3+}$:

$$\frac{(Ti(OH)_2^{2+})\ (H^+)}{(Ti(OH)^{3+})} = 10^{-1,8}, \quad \frac{(Ti(OH)_3^{+})\ (H^+)^2}{(Ti(OH)^{3+})} = 10^{-4,2}, \quad \frac{(Ti(OH)_4)\ (H^+)^3}{(Ti(OH)^{3+})} = 10^{-6,3}$$

Elles sont difficiles à comparer aux résultats de NABIVANETS [84] qui sont rapportés à force ionique nulle, pour une température de 18°C et concernent les dissociations globales (pK) ou partielles (pk) des espèces hydroxylées par addition de H^+ :

$$\left[Ti(OH)_n\right]^{(4-n)+} + n\ H^+ \longrightarrow Ti^{4+} + n\ H_2O$$

$$\begin{cases} pK_1 = 17,96 \\ pK_2 = 35,17 \\ pK_3 = 47,68 \\ pK_4 = 58,68 \end{cases} \qquad \begin{cases} pk_1 = 17,96 \\ pk_2 = 17,21 \\ pk_3 = 12,49 \\ pk_4 = 11,00 \end{cases}$$

La constante de dissociation de $TiO(OH)^+$ est égale d'après ce même auteur , à la même température, à : $1,5 \times 10^{-13}$.

Nous vérifions par l'exposé de ces propriétés que le pH des solutions est déterminant pour la nature des espèces qui y existent.
Quelque soit le type des complexes formés (aquo, oxo-hydroxo ou hydroxo) la liaison Ti - O joue un rôle prépondérant dans la chimie du titane. Ceci explique la grande facilité avec laquelle le titane forme de nouvelles espèces complexes en présence de polyacides, acides-phénols notamment.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

II PARTIE EXPERIMENTALE

A) CHOIX D'UNE METHODE DE TRAVAIL

Pour étudier les deux aspects de la chimie du titane auxquels nous venons de consacrer le rappel bibliographique précédent, les auteurs utilisent les moyens classiques [79] d'étude des complexes : spectres d'absorption et méthodes soit électrochimiques, soit basées sur les équilibres hétérogènes. Leur choix dépend de l'aspect physique du produit obtenu : couleur, solubilité en milieu aqueux ou non. La colorimétrie et la thermogravimétrie sont, par suite les plus fréquemment employées. Elles sont d'ailleurs relatives à des gammes de concentration complémentaires.

Bien que plus rarement utilisée, la polarographie convient également. En effet, ZELTZER [60], STRUBL [85] et KALOUSEK [86], ont respectivement mis en évidence que le titane tétravalent est réductible à l'électrode à gouttes de mercure.

L'électroréduction se traduit par l'apparition d'une vague polarographique cathodique qui représente les valeurs successives de l'intensité du courant moyen de diffusion pendant la durée d'une goutte pour toutes les valeurs données au potentiel quand on réalise l'électrolyse de solutions diluées de titane, entre l'électrode à gouttes de mercure (petite électrode légèrement polarisable) et l'électrode de référence au calomel (large électrode non polarisable) en présence d'un excès d'électrolyte indifférent qui assure :

- la migration des ions au sein de la solution
- le maintien d'une force ionique constante du milieu réactionnel.

La valeur du courant moyen de diffusion i_d a été calculée pour la première fois par ILKOVIC :

$$i_d = 607\ n\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ D^{1/2} C,$$

elle est exprimée en microampères, avec

n, nombre d'électrons intervenant dans la réaction
m, masse de mercure écoulée en gramme par seconde
t, durée de vie d'une goutte en seconde
D, coefficient de diffusion de l'espèce réductible en cm^2 par seconde
C, concentration de cette même espèce en mole par litre.

L'intensité du courant se trouve limitée par la vitesse de diffusion des espèces dans la solution, elle prend alors une valeur constante i_{dl} d'où le palier des courbes intensité-potentiel.

En combinant les relations d'ILKOVIC et de NERNST :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{a_{o\ ox}}{a_{o\ red}} \right),$$

dans laquelle :

E est le potentiel de l'électrode
E_o le potentiel normal d'oxydoréduction
R la constante des gaz parfaits
T la température absolue
F le Faraday
n le nombre d'électrons intervenant dans l'oxydoréduction
a_o l'activité soit de la forme oxydée (ox) soit de la forme réduite (red)

on aboutit à la formule générale qui relie le potentiel à la composition de la solution :

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{i_{dl} - i_d}{i_d} \right)$$

Si on pose alors $i_d = \frac{i_{dl}}{2}$, on obtient $E = E_o = E_{\frac{1}{2}}$, "potentiel de demi-palier" qui caractérise la vague polarographique car il est indépendant des variables expérimentales, dont la concentration.

La polarographie n'est applicable qu'aux solutions diluées (de l'ordre de 10^{-2} M à 10^{-6} M). Ce qui pourrait être une limitation ne nous a pas semblé gênant puisque le choix de cette méthode nous permet d'éviter le domaine d'existence des espèces polymérisées du titane.

Nous avons montré dans une étude préalable [87] en milieu chlorure d'ammonium décinormal, aux pH inférieurs à 1,6, pour des concentrations en titane inférieures à 10^{-3} mole par litre, que la vague de réduction du titane n'est pas directement utilisable à des fins pratiques. Elle présente en effet les caractéristiques [88] des vagues obtenues par réduction des métaux facilement hydrolysables : grande sensibilité aux petites variations des conditions expérimentales (en relation avec l'existence éventuelle d'espèces en équilibres successifs) et interférence avec la vague catalytique de l'hydrogène. Nous obtenons en fait deux vagues plus ou moins distinctes suivant le pH du milieu. La première de celles-ci semble contrôlée par la diffusion. Elle est irréversible. Son potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH des solutions ; une diminution d'une unité de pH provoque un déplacement de la vague de 60 mV vers les potentiels positifs. Les courants correspondants ont une intensité faible pouvant atteindre au maximum $2\mu A$ et qui varie linéairement avec la concentration en titane.

L'addition d'un ligand à une solution donnant lieu à une vague polarographique, si elle provoque la formation d'un complexe, se traduit sur les polarogrammes par un déplacement de la vague dans l'échelle des potentiels [11][17][47][59]. La mesure des déplacements des potentiels de demi-vague en fonction de la concentration en agent complexant conduit à la formule du complexe formé et même à sa constante de stabilité [89]. VERDIER [90] a récemment répertorié les différents cas possibles en fonction, d'une part de la réversibilité des vagues, d'autre part du nombre de complexes formés.

Etant donné que le titane s'unit facilement à l'oxygène, nous avons pensé à le complexer par des polyols : éthylène-glycol, glycérol et mannitol possédant un nombre croissant de fonctions alcooliques et dont le pouvoir complexant vis-à-vis des solutions de titane tétravalent ne semble pas avoir été examiné jusqu'à maintenant.
Ils présentent l'avantage de ne pas être eux-mêmes réductibles à l'électrode à gouttes de mercure. Par contre, nous aurons à envisager les incidences possibles sur la solvatation des espèces.

B) CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le polarographe mis à notre disposition est un appareil Radiometer, type PO_4. Il permet de mesurer des intensités de courant comprises entre $0,2\mu A$ et $200\mu A$.

a) le mercure utilisé pour réaliser l'électrode à gouttes de mercure est bidistillé, de pureté garantie à 99,99999 % (Mercure Industrie-Puteaux).

b) les capillaires utilisés successivement sont tous étalonnés et les corrections convenables faites pour que toutes les intensités de courant soient comparables à celles des courants obtenus lorsque la masse de mercure écoulée par seconde est égale à 1,86 mg, la vie d'une goutte étant de 4,5 sec.

c) l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Elle est immergée dans un bac thermostaté en même temps que la cellule de mesure, leur jonction se faisant par un pont dans lequel un gel d'agar-agar supporte du chlorure de potassium.

d) la résistance interne de l'ensemble étant inférieure à 2000 ohms et les courants obtenus de faible intensité, la correction correspondante des potentiels de demi-vague s'avère inutile puisqu'inférieure aux erreurs de lecture.

e) toutes les mesures sont effectuées à $25 \pm 0,1°$ C, sauf bien sûr celles qui servent à déterminer le coefficient de température des vagues.

f) l'électrolyte indifférent utilisé comme support est le chlorure d'ammonium (R.P. Prolabo) décinormal, ce qui permet de travailler sur une large gamme de potentiels puisque la décharge des ions ammonium se produit au-delà de - 2 volts, celle des ions chlorure ayant lieu vers 0 volt. La concentration en titane des solutions polarographiées n'excédant jamais 10^{-3} mole par litre, nous aurons toujours au moins un excès de sel de fond égal à 100, de telle sorte que la force ionique du milieu demeure pratiquement constante, à un pH donné.

Le pH des solutions est ajusté par addition contrôlée de soude ou d'acide chlorhydrique (normadose). Il se peut, dans ce dernier cas, qu'un

courant résiduel plus important s'inscrive sur les polarogrammes. On élimine cet inconvénient par le tracé des polarogrammes des solutions témoins correspondantes.

Le pH des solutions est lu au pHmètre Radiometer.

Toutes les solutions sont dégazées par un courant d'azote avant les mesures.

Pour préparer les solutions à polarographier, nous disposons :

- pour le titane .

d'une solution mère 5,6 M en acide chlorhydrique et qui contient 1,8 mole de TiO_2 par litre. Nous l'obtenons par attaque sulfurique du bioxyde, le mélange résultant est repris par de l'acide sulfurique dilué. Après filtration, l'addition d'ammoniaque provoque la formation d'un précipité qui se dissout, encore humide, dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique est alors dosée par les moyens habituels :

- pour les polyols :

d'éthylène glycol, pour analyses, suffisamment mobile pour être pipeté (d = 1,11 - 1 ml correspond à $17,9 \times 10^{-3}$ M).

de glycérol bidistillé RP, Rhône Poulenc, liquide visqueux qu'il est donc préférable de peser (1 g correspond à $10,9 \times 10^{-3}$ M).

de mésoérythritol, pur, Kochlight Laboratories, solide blanc (1 g correspond à $8,19 \times 10^{-3}$ M), soluble dans l'eau à raison de 61,5 g/l à 25° C.

de D mannitol pour analyses, Merck, solide blanc (1g correspond à $5,49 \times 10^{-3}$ M) dont la solubilité dans l'eau est égale à 156 g/l à 18° C.

Afin d'éviter la très facile précipitation du titane et sachant que le pH est déterminant pour la nature des espèces présentes, les solutions sont toujours préparées par addition, dans cet ordre :

- du sel de fond (10 ml de chlorure d'ammonium 1 N),
- du polyol,
- de la quantité de soude ou d'acide chlorhydrique utile pour amener le pH à la valeur finale désirée ; quantité calculée en fonction de ce pH final et de la prise d'essai en titane.

- de la solution mère de titane,
- d'eau pour ajuster à 100 ml.

Dans le cas où les échantillons étudiés sont basiques, il est à craindre une complication supplémentaire résultant de la présence en solution d'ions ammonium : le pH au voisinage de la goutte de mercure risque de ne plus être le même que le pH au sein de la solution bien que celui-ci demeure constant. Il faut alors remplacer l'eau par un tampon adéquat au cours de la préparation des solutions .

Le choix d'un tampon s'avère délicat dans la mesure où les mélanges classiques (acide faible - sel de cet acide faible et d'une base forte pris en quantités équimoléculaires) sont eux-mêmes de bons complexants du titane, qu'il s'agisse des ions oxalique, tartrique ou phosphorique. Nous avons donc envisagé l'emploi d'une base organique en milieu chlorhydrique et avons choisi la collidine ou 2-4-6 triméthylpyridine. Le pH d'une solution réalisée à partir de solutions décinormales de collidine et d'acide chlorhydrique est égal à 7,4 à 25°C d'après BATES [91].

La comparaison des propriétés de la collidine à celles du tri-(hydroxyméthyl) amino-méthane et du 2-amino 2-méthyl 1-3 propane diol établie par GOMORI [92] montre que ces deux dernières amines permettraient de travailler en milieu tamponné plus basique qu'avec la précédente. Nous leur avons néanmoins préféré la collidine de peur de complications éventuelles introduites par la présence de groupements OH dans ces molécules. Par ailleurs, le titane ne semble pas participer facilement à des liaisons Ti-N. Nous avons vérifié que la seule présence de collidine n'évite pas la précipitation habituelle de l'hydroxyde de titane hydraté.

C) POLAROGRAPHIE EN PRESENCE D'ETHYLENE-GLYCOL (E.G.)

Les polarogrammes présentent tous deux vagues. Nous en donnons un exemple figure (2).

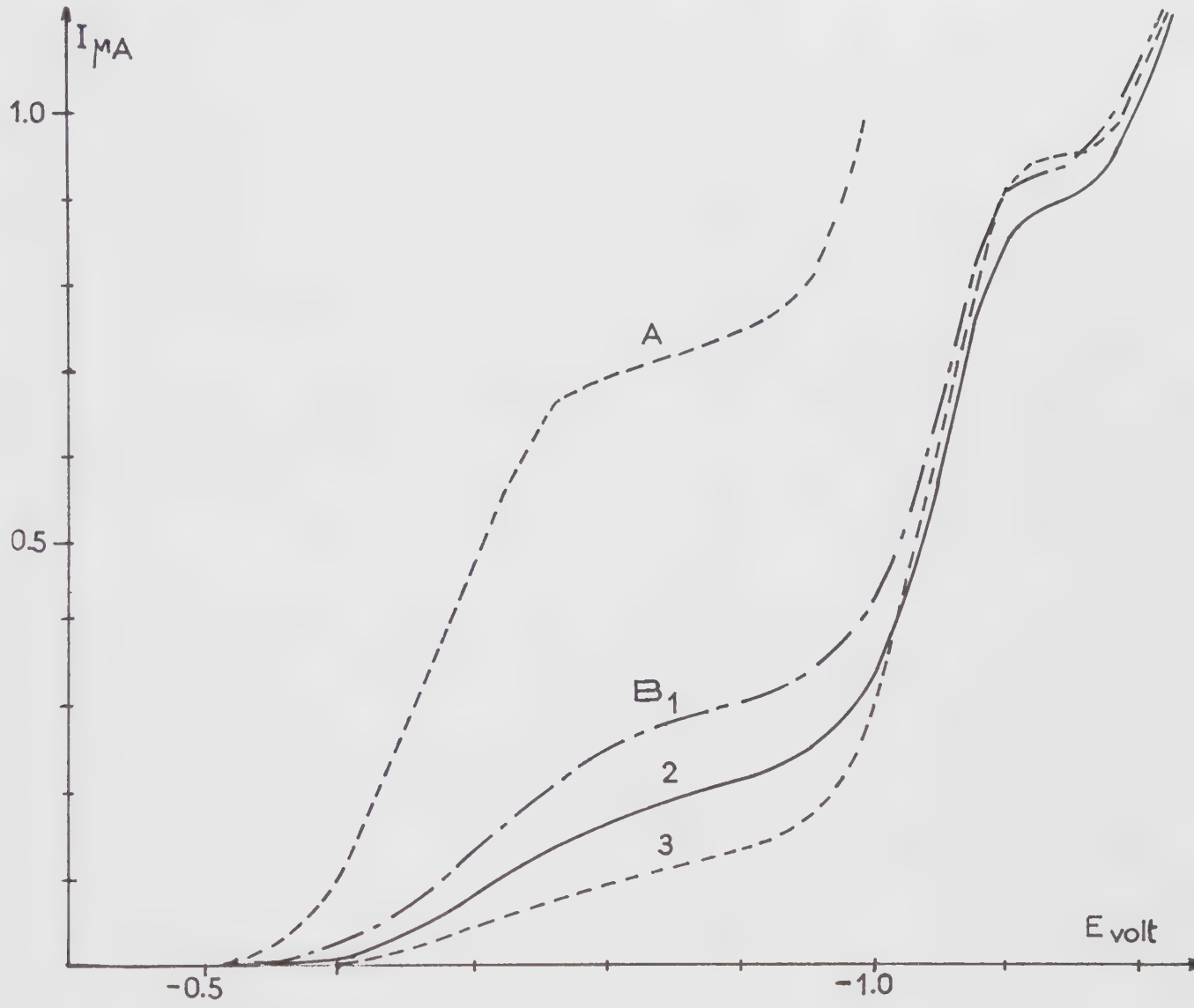


FIGURE 2 : Polarogrammes obtenus avec $C_T = 5,54 \times 10^{-4}$ M./l. en présence de 10% d'E.G. (A) pH = 1,40, la deuxième vague observée correspond à 2,20µA, elle n'est pas reproduite ici. (B) pH = 2,10, les solutions sont âgées (1) d'1 heure, (2) de 24 heures, (3) de 70 heures.

Des essais préliminaires ont montré que, si la hauteur de la seconde vague demeure invariable (intensités de courant moyennes égales à $2,80 \pm 0,40\mu A$, $2,43 \pm 0,17\mu A$, $1,55 \pm 0,08\mu A$ pour des concentrations en titane respectivement égales à $5,52 \times 10^{-4}$, $3,62 \times 10^{-4}$, $1,81 \times 10^{-4}$ M./1, à pH = 2,10, en présence de 5ml d'E.G.), celle de la première diminue quand les solutions vieillissent, les potentiels de demi-vague restent inchangés. L'examen de la figure (3a) qui traduit les variations de cette intensité en fonction de l'âge des solutions à pH = 2,10, pour différentes concentrations en titane et E.G. montre que les solutions se stabilisent au bout d'une centaine d'heures. Elles atteignent alors un état identique auquel correspond une hauteur moyenne de vague égale à $0,28\mu A$ si elles contiennent toutes 5 ml d'E.G. Si l'on extrapole les courbes Id = f(t) au temps t = 0 et que l'on reporte les valeurs Id_o lues en fonction de celles de la concentration en titane (figure 3 b), on constate :

- l'absence de relation linéaire entre ces deux quantités,
- qu'au stade final de leur évolution, toutes les solutions se comportent comme si elles ne contenaient initialement que $1,4 \times 10^{-4}$ ou $1,65 \times 10^{-4}$ M/1. de titane en présence de 5 ml et 10 ml d'E.G. respectivement.

Pour éviter d'avoir à effectuer des corrections sur les hauteurs de vague tout en bénéficiant de la meilleure précision sur les lectures d'intensité et compte tenu du fait que la valeur de Id_o n'est que très peu supérieure à l'intensité lue pour une solution âgée d'une heure, tous les polarogrammes sont tracés 10 minutes après la préparation des solutions de telle sorte qu'ils soient tous comparables entre eux et que l'appréciation de l'influence des divers facteurs expérimentaux soit possible.

Cette première vague semble contrôlée par la diffusion car :

- son coefficient de température β, calculé d'après les valeurs reportées au tableau II est égal à 0,06%/degré et nettement inférieur à la limite de 2%/degré indiquée par MEITES [88]. L'expression littérale de β est :

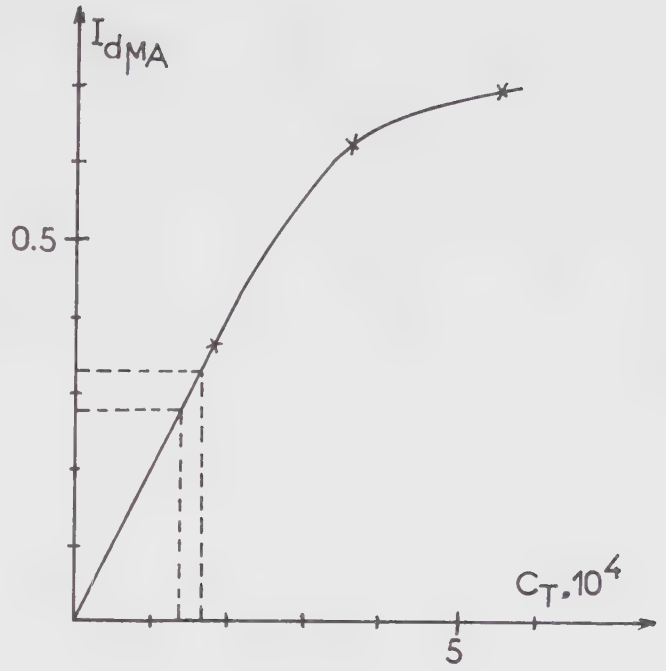


FIGURE 3 b

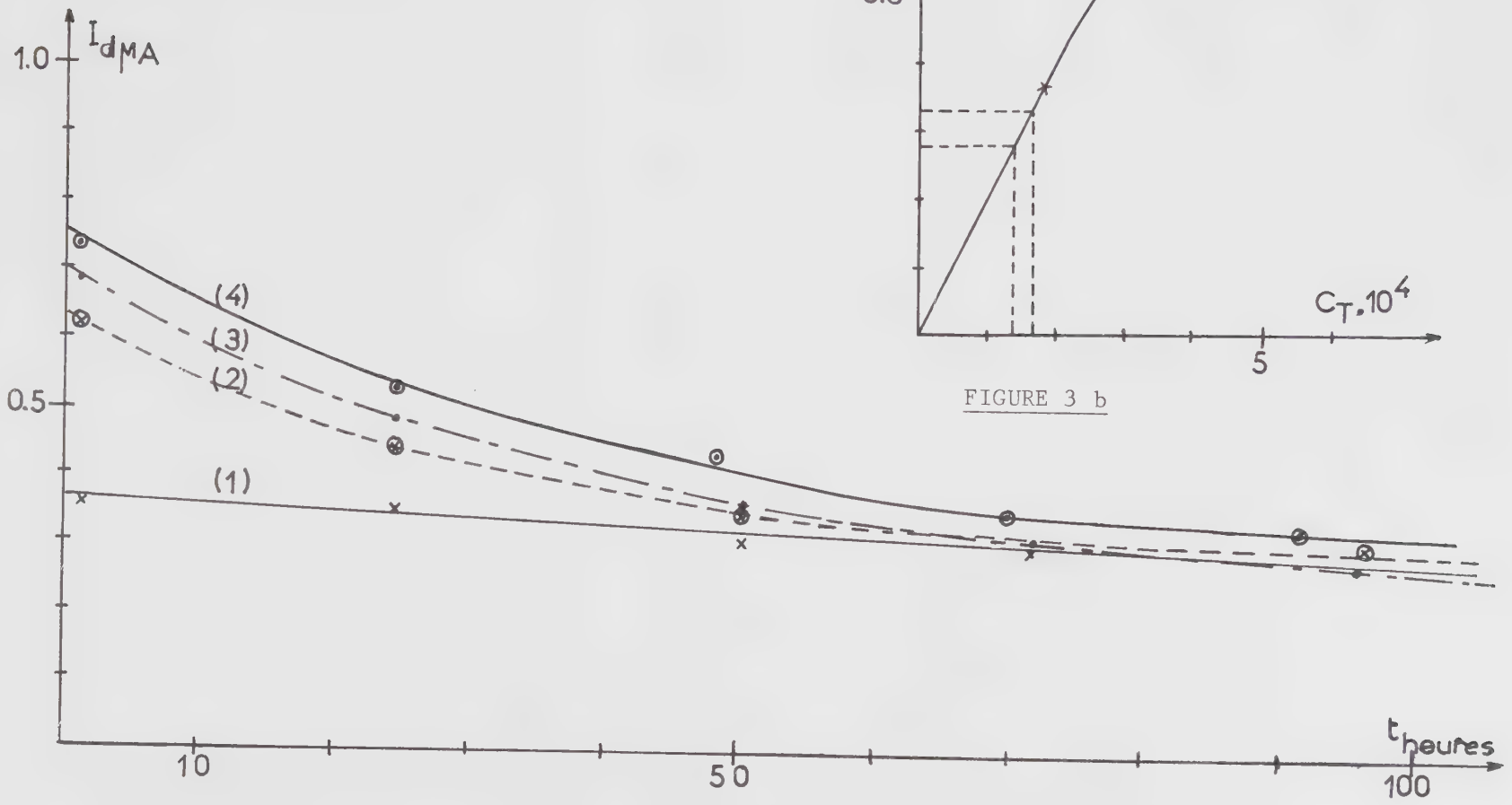


FIGURE 3a : Vieillissement des solutions contenant (1) 5 ml E.G. et $1,81 \times 10^{-4}$ M./l. de titane
(2) " $3,58$ "
(3) " $5,52$ "
(4) 10 ml E.G. $5,52 \times 10^{-4}$ "

$$\left[\left(\frac{I_2}{I_1}\right)^{\left(\frac{1}{T_2 - T_1}\right)} - 1\right] \times \frac{100}{(T_2 - T_1)}$$

où I_2 et I_1 sont les intensités lues aux températures T_2 et T_1 (exprimées en degrés Kelvin).

T°C	2	6,5	8,5	19	25	35	37,5
$Id_{\mu}A$	0,70	0,83	0,87	1,11	1,48	1,83	1,79

TABLEAU II : Variations d'intensité du courant de diffusion en fonction de la température avec : $C_T = 5,64 \times 10^{-4}$ M./1.
15 % E.G.
pH = 1,92
hauteur de mercure : 46 cm Hg

- les variations de hauteur de la colonne de mercure H provoquent [14] celles de la vague de telle sorte que la relation $\frac{I_d}{(H)^{1/2}}$ = constante soit vérifiée.

La valeur moyenne de la constante est égale à 0,23 d'après les résultats expérimentaux indiqués au tableau III.

H cm Hg	25	30	36	46	56	65
$Id_{\mu}A$	1,31	$1,39_5$	1,50	1,48	1,66	1,79
Id x $(H)^{-\frac{1}{2}}$	0,264	0,233	0,251	0,218	0,221	0,221

TABLEAU III : Variations d'intensité du courant de diffusion en fonction de la hauteur de mercure avec : $C_T = 5,64 \times 10^{-4}$ M./1.
15% E.G. à 25° C.

Ces caractères étant précisés, nous avons étudié l'évolution de la vague par rapport aux facteurs expérimentaux suivants :

- concentration en titane C_T de la solution
- pourcentage de solvant introduit
- pH de la solution

et constaté que la précipitation habituelle de l'hydroxyde de titane hydraté ne se produit plus en présence d'une quantité d'E.G. d'autant plus faible que le pH est plus acide. Ceci demeure valable jusqu'à pH = 2,50 lorsque la concentration en titane est supérieure à 4×10^{-5} M./l. (Limite imposée par la précision des lectures) et si elle n'excède pas $9,2 \times 10^{-4}$ M./l. et pour un pourcentage en volume d'E.G. maximum égal à 25 % (au-delà la solution devient difficile d'emploi car très visqueuse).

Les résultats précédemment [87] énoncés en milieu basique n'y étant pas reproductibles se sont révélés inexploitables. La zone d'étude des pH se limitant à pH = 2,50, le travail en milieu tamponné ne nous a pas semblé utile puisque les tampons convenables complexeraient eux-mêmes le titane.

Les variations de hauteur des vagues en fonction de celles des différents facteurs expérimentaux sont reportées au tableau IV. Les valeurs numériques sont en bon accord avec de précédents résultats [87].

Les courbes intensité-potentiel se déplacent simultanément par rapport à l'échelle des potentiels. Le potentiel de demi-vague prend des valeurs de plus en plus positives quand la quantité d'E.G. augmente dans les solutions de pH et concentration en titane constants. A pourcentage d'E.G. fixé, il évolue en sens inverse quand la concentration en titane augmente et ce de façon d'autant plus nette que le pH des solutions est moins acide (tableau V).

%E.G. \ C_T	0,46 x 10^{-4}	0,92 x 10^{-4}	1,84 x 10^{-4}	2,76 x 10^{-4}	3,68 x 10^{-4}	5,52 x 10^{-4}	7,36 x 10^{-4}	9,20 x 10^{-4}
pH = 1,00								
0		I	0,43	0,97	I	I	0	I
1		$0,23_5$	0,35	0,82	0,96	I	1,20	2,04
1,5				0,78	1,02	1,43	1,94	
2,0		$0,22_5$	0,33	0,69	1,00	1,30	1,80	2,38
2,5				0,73	0,98	1,41	1,89	2,43
3		$0,20_7$	0,31	$0,71_5$	$0,94_5$	1,31	1,65	2,25
5		$0,19_2$	0,31	0,66	0,80	1,13	1,56	2,25
6								1,99
8		$0,18_0$		0,62	0,84	1,00	1,50	2,12
10		$0,17_8$	0,29	0,57	0,71	0,97	1,34	1,84
15		$0,15_6$		0,53	0,60	0,81	1,16	1,52
20		$0,12_3$	$0,19_5$	0,40	0,51	0,73		1,22
25		$0,09_0$	$0,17_9$	0,29	0,45	0,61	1,80	1,18
pH = 1,40								
0	I	0,27	0,41		0,83	1,18	0	
1	$0,11_5$	0,22	0,37		0,78	1,11	1,64	
2	$0,11_8$	0,20	0,35		0,76	1,07	1,68	
3	$0,10_8$	0,20			0,75		1,62	
5	$0,11_5$	0,17	0,31		0,68	0,97	1,56	
8	$0,10_6$	0,17	0,30		0,67		1,50	
10	$0,12_1$	0,16	0,28		0,64	0,85	1,34	
15	$0,07_4$	0,14	0,27		0,57	0,78	1,18	
20	$0,05_8$	0,12	0,23		$0,49_5$	0,66	0,92	
25	$0,05_9$	$0,09_5$	0,21		$0,43_5$	0,59	0,78	
pH = 1,75								
0	0,160	0,275	0,468	0,54	0,61	I	0	
1	0,110	0,219	0,430	0,50	0,66	0,92	0,96	
2	0,104	0,205	0,414	0,64	0,69	0,96	1,32	
3			0,416	0,64	0,76	1,05	1,42	
4			0,445					
5	0,097	0,196	0,410	0,60	0,76	1,22	1,52	
6						1,24	1,55	
8			0,365		0,786	1,18	1,67	
10	0,080	0,174	0,370	0,58	0,741	1,20	1,76	
15	0,080	0,152	0,341	0,55	0,692	1,08	1,77	
20				0,51		1,045	1,435	
25	0,063	0,134	0,270	0,47	0,614	0,965	1,46	

%E.C. C_T	$0,46_4 \times 10^{-4}$	$0,92_4 \times 10^{-4}$	$1,84_4 \times 10^{-4}$	$2,76_4 \times 10^{-4}$	$3,68_4 \times 10^{-4}$	$5,52_4 \times 10^{-4}$	$7,36_4 \times 10^{-4}$
pH = 2,05							
0	0,115	0,22	0,29	I	0,37	0,46	I
1	0,110	0,21	$0,34_5$	0,43	0,38	0,52	0,51
2	$0,097_5$	$0,20_5$	$0,42_5$	$0,50_5$	0,45	0,60	0,73
3		$0,20_2$	$0,38_5$	0,56	0,58	0,60	0,69
4		$0,22^2$	$0,39_5$			0,72	
5	$0,093_5$	$0,19_5$	0,39	0,57	0,58	$0,74_5$	0,90
6					0,66	$0,80^5$	
8		$0,20_4$	0,36	0,56	0,65	0,99	1,11
10	0,084	$0,17^4$	0,37	0,56	0,63	0,95	1,10
12	0,080					$0,92_5$	
15	0,075	0,16	0,35	0,51	0,62	$0,94^5$	1,05
20	0,068	0,13	$0,32_5$	0,48	0,59	0,91	1,04
pH = 2,50							
0	0,048	0,080	0,130	IP	IP	O P	O P
1	0,070	0,093	0,228	0,148L	0,134L	0,066P	0,12P
2	0,091	0,155	0,282	0,205	0,158L	0,158P	0,12P
3	0,091	0,172	0,299	0,370		0,184	0,28L
4		0,181				0,183L	
5	0,094	0,192	0,323	0,409	0,270	0,314	0,38L
8			0,313	0,412	0,424	0,460	0,55L
10	0,078	0,186	0,306	0,404	0,460	0,540	
12					0,450	0,552	0,34L
15	0,075	0,162	0,300	0,384	0,432	0,540	$0,51_5$
20	0,070	0,160	0,318	0,370	0,420	0,510	$0,73^5$
25	0,060	0,142	0,290	0,370	0,405	0,500	0,62

TABLEAU IV : Valeurs des intensités du courant de diffusion exprimées en microampères pour des concentrations en titane C_T (mole par litre) et pourcentages en volumes d'E.G. variables.

N.B. - I indique un polarogramme illisible
P indique la formation d'un précipité dans la solution initiale
L indique la formation d'un louche.
O indique l'absence de vague polarographique.

%E.G. \ C_T	$0,46_4 \times 10^{-4}$	$0,92_4 \times 10^{-4}$	$1,81_4 \times 10^{-4}$	$2,72_4 \times 10^{-4}$	$3,62_4 \times 10^{-4}$	$5,52_4 \times 10^{-4}$	$7,36_4 \times 10^{-4}$	$9,20_4 \times 10^{-4}$
pH = 1,00								
0		I	$0,78_5$	$0,78_{75}$	$0,88_5$	Ider:$0,77_5$	I	I
1		0,68	$0,66_5$	$0,68_{75}$	I	Ider:0,74	0,70	0,72
1,5				$0,67_5$	0,67	$0,68_5$	$0,68_{25}$	
2		$0,66_{25}$	$0,66_5$	$0,66_8$	0,66	$0,67_{75}$	0,67	$0,70_{25}$
2,5				$0,66_{25}$	$0,66_{12}$	$0,65_5$		$0,69_5$
3		$0,65_5$		$0,66_{25}$	$0,65_5$	$0,65_{75}$	0,66	$0,67_{75}$
5		0,65	$0,66_5$	0,65		$0,64_5$	0,65	0,67
7								0,66
8		0,65	0,64	$0,63_5$	$0,64_{25}$	$0,63_5$	$0,65_5$	0,67
10		0,64		0,64			0,63	$0,65_{25}$
15		0,62		$0,62_{75}$		0,62	$0,62_5$	$0,64_5$
20		$0,62_5$		0,60		$0,61_5$		0,64
25		0,61	$0,60_5$	$0,59_{75}$	0,61	$0,60_5$	$0,61_5$	0,62
pH = 1,40								
0	0,77	0,78	$0,80_5$	I	0,81	0,83		
1	0,71	0,71	$0,73_{25}$	$0,71_{25}$	0,73	0,74	$0,73_5$	
1,5	$0,69_5$	0,69	$0,70$	$0,70$				
2	0,69	$0,68_{25}$	$0,70_5$	$0,68_5$	0,69	$0,70_5$	$0,70_{75}$	
2,5	$0,68_{75}$	$0,69^{25}$	0,69	0,69		$0,69_{75}$		
3	$0,67_5$	$0,67_5$	$0,67_5$	$0,67_{25}$	$0,68_{75}$	$0,69_5$	0,70	
4						$0,68_{25}$		
5	$0,66_5$	0,66	0,67	$0,66_{75}$	$0,68_{75}$	$0,67^{25}$	$0,68_{75}$	
8	$0,64_{25}$	0,65	$0,64_{75}$	$0,66_{25}$	$0,66_{25}$	$0,66_{75}$	$0,67_5$	
10	0,64	0,64	0,65	0,64	$0,65_5$	0,67	$0,66_5$	
15	0,63	0,62	$0,62_{75}$	0,63	$0,63_{25}$	0,65	$0,65_5$	
20	0,60	0,61	$0,61_{75}$	0,61	$0,62_5$	0,64	$0,63_5$	
25	$0,60_5$	0,60	$0,60_5$	0,62	$0,61_5$	0,63	$0,62_{75}$	
pH = 1,75								
0	0,82	0,80		0,81	0,82	0,83	der:0,88	
1	$0,73_5$	$0,72_5$	0,74	0,75	0,75	0,75	0,78	
2	$0,70_5$	0,71	$0,71_5$	0,72	0,72	0,74	$0,74_5$	
3			0,71	0,70	0,71	0,72	0,72	
4			$0,70_5$					
5	0,68	0,68	0,69	$0,68_5$	0,69	$0,71_{75}$	$0,70_5$	
6					$0,69_{75}$		0,70	
8			0,66			0,69	$0,69_5$	
10	0,64	0,64	0,67	$0,65_5$	0,67	$0,68^6$	$0,68_5$	
15	0,63	$0,62_5$	$0,63_5$	$0,63_5$	$0,64_{25}$	$0,65_5$	0,67	
20				$0,62_{75}$		0,64	$0,64_5$	
25	0,60	$0,60_5$	0,61	$0,61_5$	$0,63_{25}$	$0,62_5$	0,63	

% E.G. \ C_T	$0,46_4 \times 10^{-4}$	$0,92_4 \times 10^{-4}$	$1,81_4 \times 10^{-4}$	$2,76_4 \times 10^{-4}$	$3,68_4 \times 10^{-4}$	$5,52_4 \times 10^{-4}$	$7,36_4 \times 10^{-4}$
pH = 2,05							
0	$0,80_5$	0,82	0,86	0,85	$0,84_5$	0,87	0,81
1	$0,72_{75}$	$0,74_{25}$	$0,74_5$	$0,74_5$	$0,74_5$	0,78	0,85
2	$0,70_{75}$	$0,71^5$	$0,73_5$	0,73	$0,73_{75}$	$0,74_5$	0,77
3		0,70	$0,71^5$	$0,72_{25}$	0,72	$0,74_5$	$0,73_5$
4		0,70	$0,70_5$			$0,73_5$	
5	$0,69_5$	$0,68_{25}$	0,69	$0,70_5$	0,72	$0,71_{75}$	$0,72_{25}$
6					0,70	0,71	$0,71_5$
8		$0,66_{75}$	0,67	$0,68_{75}$	$0,69_5$	$0,71_5$	$0,71_{25}$
10	$0,64_{75}$	$0,64_5$	$0,66_5$	$0,66_5$	0,68	0,71	$0,70_{75}$
12	0,64						
15	0,62	$0,63_{75}$	0,65	$0,64_5$	0,67	$0,69_{25}$	$0,70_5$
20	0,61	0,62	$0,62_5$	$0,62_5$	0,65	$0,70^{25}$	0,69
25	0,60	$0,61_5$	$0,61_5$		0,64	$0,66_5$	0,67
30			0,60			$0,64_{75}$	
pH = 2,50							
0	0,82	0,83	0,82	0,83	I	I	
1	0,75	$0,75_5$	$0,76_{75}$	0,77	$0,78_5$	0,82	0,83
2	$0,72_5$	$0,74_{75}$	0,74	$0,74_5$	0,76	$0,75_{75}$	0,76
3	$0,71^5$	0,72	$0,73_5$	0,73		$0,75_5$	0,74
4		0,72				$0,74_5$	
5	$0,68_{75}$	$0,69_5$	$0,71_{75}$	$0,72_{75}$	0,75	$0,74_{25}$	$0,73_{75}$
8			0,70	$0,70_{25}$	0,73		$0,73_5$
10	0,66	$0,66_{25}$	0,69	$0,70_5$	0,72	0,73	
12							$0,73_{75}$
13					0,72		
14						$0,75_5$	
15	$0,62_5$	0,64	0,66	$0,68_5$	$0,72_{25}$	0,75	$0,73_{75}$
20			$0,63_5$			$0,74_5$	$0,74_{75}$
25	$0,60_5$	0,62	$0,62^5$	$0,68_{75}$	$0,69_{25}$	0,77	$0,75_5$

TABLEAU V : Valeurs absolues des potentiels de demi-vague obtenues pour des concentrations en titane et pourcentages d'E.G. variables.
Tous les $E_{\frac{1}{2}}$ sont négatifs et exprimés en volts.
Pour certains polarogrammes difficiles à lire, la valeur de $E_{\frac{1}{2}}$ a été lue sur le polarogramme tracé avec le circuit dérivé. (der)

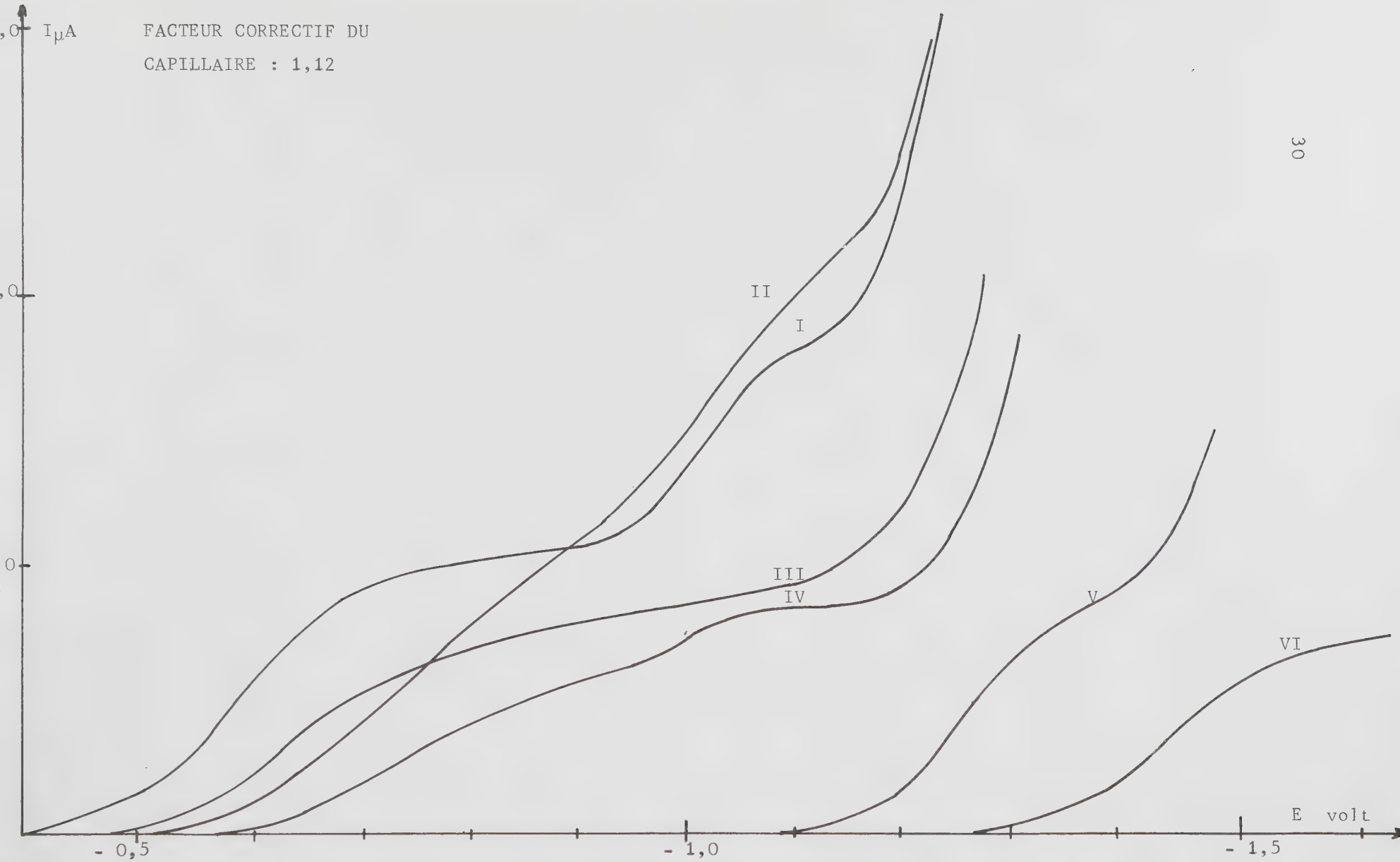


FIGURE 4 : Courbes intensité potentiel obtenues avec $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l. et :

(1) pH = 1,40 P(G.) = 20,66 g (III) pH = 2,20 P(G.) = 19,50 g (V) pH = 7,55 P(G.) 19,50 g

(II) idem P(G.) = 1,42 g (IV) pH = 2,20 1,11 g (VI) pH = 4,10 P(G.) 15,30 g

D) POLAROGRAPHIE EN PRESENCE DE GLYCEROL (G.)

Les polarogrammes diffèrent suivant les zones de pH considérées (figure (4)).

- aux pH<3,0 :

Ils présentent une ou deux vagues A et B les plus acides.
L'existence de B semble dépendre de la concentration de la solution en glycérol, P(G.), en g % (tableau VI) ; B peut correspondre à la vague catalytique de l'hydrogène.

- aux pH>7,0 :

Les polarogrammes présentent une seule vague C, située vers les potentiels beaucoup plus électronégatifs.

- aux pH compris entre 3 et 7 :

Les polarogrammes peuvent présenter deux vagues. Leur interprétation est compliquée car la vague due à la décharge des ions hydrogène devient gênante aux pH compris entre 3,0 et 4,5 et aux sensibilités que nous devons utiliser. Elle se produit habituellement vers - 1,6 volt mais se trouve avancée vers les potentiels positifs par la présence de glycérol (tableau VII).

pH	type de vague	intensité du courant de diffusion en μA	potentiels de demi-vague en volts
1,40	A et B	1,34 (A + B) ⟶ 2,46	- 0,57 à - 0,83 - 1,00 à - 1,04
1,65	A et B	1,34 (A + B) ⟶ 1,85	- 0,62 à - 0,83 - 1,01 à - 1,05
2,20	$P(G.) < 8,6$ et A B	(A + B) ⟶ 1,12	- 0,69 à - 0,85 vers - 1,05
	$P(G.) > 11,31$ A	1,18	- 0,65 à - 0,66
2,70	$P(G.) < 2,14$ et A B	(A + B) ⟶ 0,41	- 0,79 à - 0,82 vers - 1,05
	$P(G.) > 2,14$ A	0,71 (moyenne pour $P(G.) > 4,72$)	- 0,79 à - 0,82
3,00	$P(G.) < 5,25$ et A B	(A + B) ⟶ 0,28	- 0,79 à - 0,83 vers - 1,05
	$P(G.) > 6,04$ A	0,48	$- 0,83_5$ à - 0,87

TABLEAU VI : Aspect des polarogrammes obtenus à différents pH en fonction des quantités de glycérol et avec $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l.

N.B. L'intensité du courant est la valeur moyenne des intensités lues pour les différents P(G.) à ce pH. On donne une zone de variation du $E_{\frac{1}{2}}$ puisque celui-ci évolue avec P(G.)

pH	P(G.)g	E^{1}_{2} volt	$Id_{\mu}A$
3,05	0	-1,56	10,0
	7,80	-1,50	9,6
	9,80	-1,49	9,2
	14,72	-1,46	8,6
3,45	0	-1,55	3,8
3,65	0		2,8 dérivé
4,10	0	$-1,52_5$	1,28
	9,10	$-1,47_5$	0,90
	11,04	-1,49	0,82
	15,30	-1,43	0,72
4,25	0	$-1,48_5$	1,20

TABLEAU VII : Evolution de la vague d'hydrogène avec le pH et la quantité de glycérol en présence de $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l.

Compte tenu des résultats ultérieurs relatifs aux potentiels de demi-vague, il y a lieu de penser que la première des vagues est la vague C obtenue aux pH basiques.

Les solutions sont instables : en effet, la hauteur de cette vague C diminue quand elles vieillissent, le potentiel de demi-vague demeurant invariable.

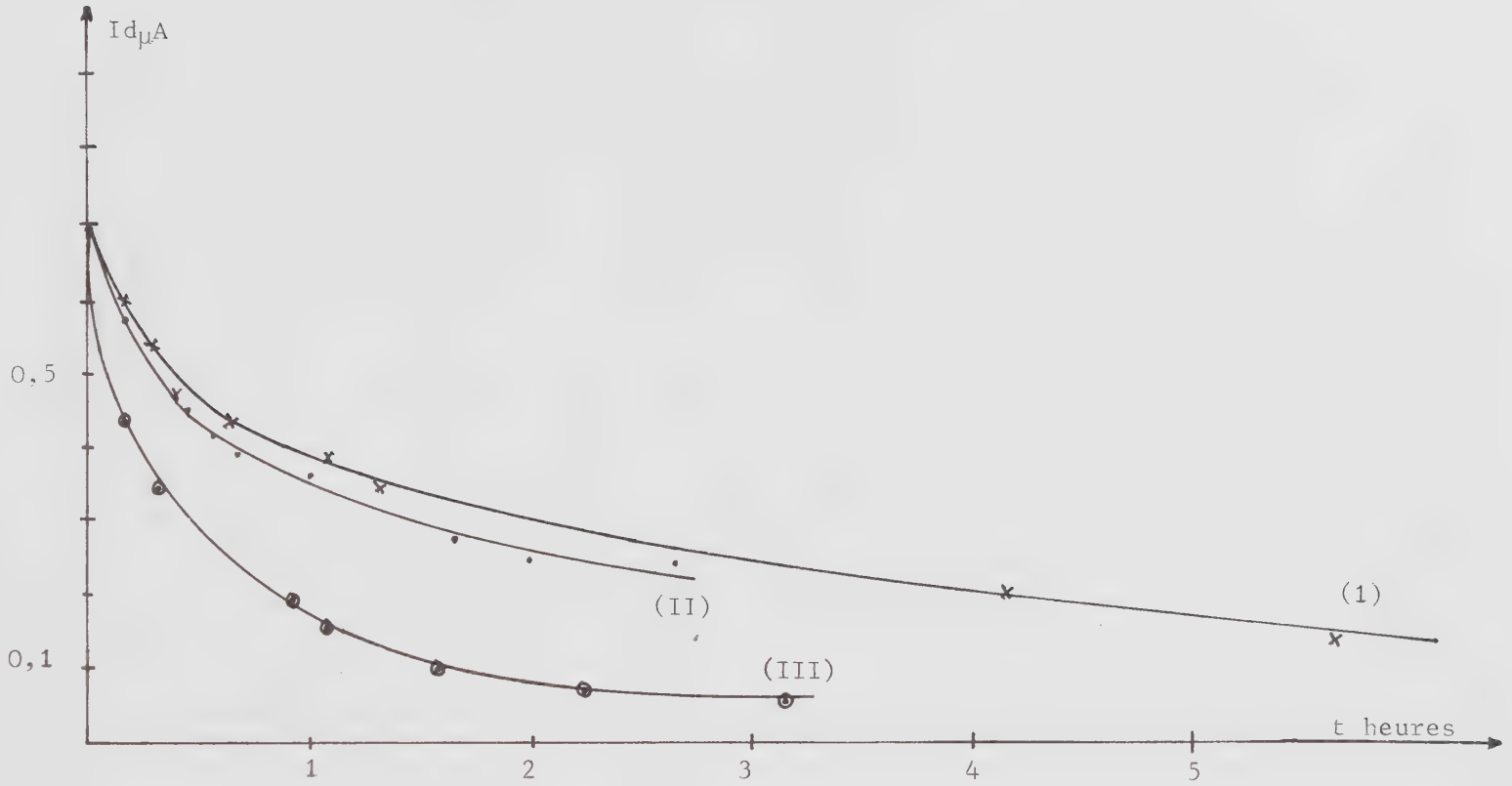


FIGURE 5 : Variations du courant de diffusion en fonction de l'âge des solutions glycériques pour $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./1. à pH = 3,45 et en présence de : (1) 14,476 g, (II) 17,460 g, (III) 13,771 g de glycérol.

L'étude cinétique permet d'apprécier après extrapolation la valeur initiale de l'intensité du courant de diffusion, qui est :

- indépendante de la concentration en glycérol de la solution (figure 5)

- une fonction linéaire du pH de la solution pour une concentration donnée en titane, le courant de diffusion augmente de $0,08_{\mu}A$ quand le pH augmente d'une unité.

Le potentiel de demi-vague évolue avec la concentration en glycérol et le pH de la solution (tableau VIII).

pH	3,15	3,30	3,45	3,65	3,90	3,90	3,90	4,40	4,55	5,45
P(G.)g	15,06	15,11	14,89	14,89	14,88	11,04	9,13	16,06	13,00	8,35
E, volt	-0,85	-0,87	$-0,88_5$	-0,90	-0,92	$-0,93_5$	-0,95	-0,96	-1,00	$-1,07_5$

5,50	5,80	5,85	5,90	6,00	6,20	6,80	6,85	6,95	7,00
14,54	12,77	13,25	10,26	12,35	9,57	14,56	13,05	16,54	13,09
-1,11	$-1,13_5$	-1,15	-1,19	-1,15	$-1,17_5$	-1,19	-1,21	-1,20	-1,23

TABLEAU VIII : Evolution du potentiel de demi-vague avec le pH, aux concentrations P(G.) en g %, avec $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l.

Le travail en milieu tamponné conduit à des résultats similaires de ceux que l'on obtient en l'absence de collidine, aussi bien pour les intensités de courant que pour les potentiels de demi-vague.

Etant donné l'absence de vague polarographique relevée pour les solutions glycoliques aux pH basiques, il nous a semblé plus intéressant de développer notre étude des solutions contenant du glycérol dans cette gamme de pH.

Nous avons donc vérifié en premier lieu que la vague C est bien contrôlée par la diffusion :
son coefficient de température β est égal à 0,06 % par degré. Il a été calculé d'après les valeurs reportées au tableau IX.

T°C	-0,5	5	11,5	20,3	25	31,5
$Id_{\mu}A$	$0,69_5$	0,85	0,85	1,03	1,21	$1,36_5$

TABLEAU IX : Variations du courant de diffusion en fonction de la température avec $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l., 10,8058 g de glycérol ; pH = 10,0 ; H cm Hg = 46

Les variations de hauteur de la colonne de mercure provoquent celles du courant de diffusion de telle sorte que le rapport $\frac{I}{(H)^{\frac{1}{2}}}$ soit constant et égal à 0,17. (tableau X).

H cm Hg	28	33	38	43	48	53	63
$Id_{\mu A}$	$0,89_5$	$0,97_5$	$1,07_5$	1,15	1,23	1,19	$1,25_5$
$(Id)x(H)^{-\frac{1}{2}}$	0,169	0,170	0,175	0,176	0,178	0,156	0,158

TABLEAU X : Variation du courant de diffusion en fonction de la hauteur de la colonne de mercure avec : $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l.
10,8058 g de glycérol
pH = 10,0
à 25°C

Le pH joue un rôle déterminant sur l'aspect des polarogrammes. Nous avons donc étudié en premier lieu son influence sur les courbes intensité-potentiel. Elle est résumée aux tableaux XI (vague A, pH acides) et XII (vague C, pH basiques) établis pour une concentration constante de titane dans les solutions, soit $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en titane sur les courbes intensité-potentiel d'une part pour un pH acide, pH = 1,40 (tableau XIII), d'autre part pour un pH basique, pH = 9,00 (tableau XIV).

pH = 1,40	P	0	1,42	3,00	3,95	5,42	9,55	12,51	15,12	$20,66_J$		
	Id	1,39	1,48	$1,46_5$	1,45	1,45	1,41	1,34	1,37	1,23		
	$E_{\frac{1}{2}}$	$-1,01_5$	-1,01		-1,00	$-1,01_5$	$-1,01_5$	$-1,01_5$	$-1,01_5$	-1,02		
pH = 1,65	P	0	$1,10_{75}$	1,27	1,49	2,38	4,15	6,54	10,8	14,10		
	Id	1,11	$1,16_5$	1,34	1,39	1,30	1,31	1,35	1,40	1,33		
	$E_{\frac{1}{2}}$	$-0,83_5$	-0,83	-0,81	-0,75	$-0,68_{75}$	-0,67	$-0,65_5$	$-0,63_5$	-0,62		
pH = 1,85	P	0	3,77	7,21	8,57	13,79	16,06	18,20				
	Id	1,10	1,34	1,33	1,30	1,28	1,22	$1,25_5$				
	$E_{\frac{1}{2}}$	$-0,84_{25}$	-0,68	$-0,65_5$	$-0,66_{75}$	-0,63	-0,63					
pH = 2,20	P	0	1,11L	2,06	2,55	3,18	3,96	4,97	8,69	11,31	13,89	$16,5_J$
	Id	0,415	0,75	0,84	$0,79_5$	$0,98_5$	1,14	1,12	$1,16_5$	1,28	$1,25_5$	1,22
	$E_{\frac{1}{2}}$	-0,85	-0,74	$-0,73_{25}$	$-0,73_5$	-0,73	$-0,72_5$		$-0,69_5$	-0,66	-0,65	-0,66
pH = 2,70	P	OP	1,33L	2,14	3,85	$4,72_5$	5,76	9,10	12,31	16,21	$20,30_J$	
	Id	$0,14_5$	0,34	0,36	0,45	0,64	0,75	0,62	0,75	0,76	0,75	
	$E_{\frac{1}{2}}$		$-0,80_5$	$-0,79_5$	$-0,81_5$	-0,82	$-0,79_{25}$	$-0,81_5$	-0,82	$-0,81_5$	$-0,80_5$	
pH = 3,00	P	0	2,32	3,50	5,25	6,04	7,24	8,99	10,56	13,00	15,73	
	Id	0,00	0,12	0,22	$0,23_5$	0,40	0,37	$0,46_5$	0,58	$0,60_5$	0,46	
	$E_{\frac{1}{2}}$		-0,83	$-0,83_5$	-0,82	$-0,83_5$	-0,84	-0,85	$-0,83_5$	-0,85	-0,87	

TABLEAU XI : Vague A, pH acides.

Influence du pH et du pourcentage de glycérol P (exprimé en grammes dans 100 ml de solution) sur l'intensité du courant de diffusion et le potentiel de demi-vague, établie avec C_T = constante ~ 5,52 x 10^{-4} M./l.

J représente une solution jaune
L représente une solution louche
P signifie l'apparition d'un précipité.

pH = 7,10	P	$2,02_P$	8,68	10,16*	12,48	13,98	17,10				
	Id	0,05	0,84	0,96	$0,92_5$	0,93	0,93				
	$E_{\frac{1}{2}}$		$-1,19_5$	$-1,21_5$	$-1,21_5$	-1,21	-1,27				
pH = 7,55	P	$1,98_P$	2,97	4,14	7,00	7,90	10,35	10,55	14,80*	19,50	
	Id	0,29	$0,60_5$	$0,69_5$	0,96	$0,99_5$	0,96	0,93	1,01	1,01	
	$E_{\frac{1}{2}}$	$-1,18_5$	$-1,22_{75}$	-1,23	-1,26	$-1,21_5$	-1,29	$-1,22_5$	-1,23	$-1,26_5$	
pH = 8,50	P	$1,02_P$	1,69	2,53	3,46	4,95	6,45	11,48	15,37		
	Id	0,05	0,41	0,78	1,04	$1,07_5$	1,10	1,05	1,13		
	$E_{\frac{1}{2}}$		-1,30	$-1,30_5$	$-1,31_5$		-1,31	-1,32	$-1,32_5$		
pH = 9,00	P	1,05	1,94	3,34	3,99	5,14	7,35	13,10	15,98	19,64	
	Id	0,29	0,64	1,03	$1,07_5$	1,18	1,23	1,23	1,20	1,19	
	$E_{\frac{1}{2}}$	-1,35	$-1,35_{25}$	-1,37	-1,38	$-1,38_{25}$	$-1,39_5$		$-1,39_{75}$	$-1,40_{75}$	
pH = 9,50	P	8,57	10,46	12,17	14,87	17,29					
	Id	1,12	1,14	1,30	1,19	1,01					
	$E_{\frac{1}{2}}$	-1,46	$-1,46_5$	-1,47	-1,47	-1,47					
pH = 10,00	P	1,35	2,29	3,75	5,95	8,92	10,4	12,48	14,15	16,90	19,67
	Id	0,66	0,95	1,12	1,23	1,21	$1,26_5$	1,22	$1,26_5$	1,18	1,23
	$E_{\frac{1}{2}}$	$-1,42_{25}$	$-1,43_5$			-1,48		$-1,48_{25}$	-1,48		$-1,49_5$

TABLEAU XII : Vague C - pH basiques. (Mêmes commentaires qu'au tableau X).

L'astérisque représente une solution tamponnée.

Autres exemples de résultats obtenus en milieu tamponné :

- pH = 7,40, 11,41 g (G.) ⟶ Id = 0,98 µA, $E_{\frac{1}{2}}$ = - 1,27 v.
- pH = 7,70, 14,64 g (G.) ⟶ Id = 1,06 µA, $E_{\frac{1}{2}}$ = - 1,28 v.
- pH = 8,20, 7,00 g (G.) ⟶ Id = 1,09 µA, $E_{\frac{1}{2}}$ = - 1,26 v.

C_T =	Pg(G.)	0	2,47	3,98	4,60	6,51	7,47	9,44	13,86	13,38	27,69	
$1,86 \times 10^{-4}$	$Id_\mu A$	I	$0,39_5$	0,39	0,40	0,40	0,42	$0,41_5$	$0,37_5$	0,41	0,38	
M./1.	$E_{\frac{1}{2}}$ v		-0,87	-0,79	$-0,71_5$	-0,64	$-0,62_5$	-0,64	$-0,61_{25}$	$-0,59_{75}$	$-0,57_5$	
C_T =	Pg(G.)	0	1,862	3,030	3,752	5,182	6,688	7,561	9,35	14,500	18,522	30,9
$3,72 \times 10^{-4}$	$Id_\mu A$	I	0,81	0,86	$0,83_5$	$0,85_5$	$0,82_5$	$0,87_5$	0,81	0,78	0,74	0,6
M./1.	$E_{\frac{1}{2}}$ v	-0,84	-0,71	$-0,67_{25}$	-0,66	$-0,65_{25}$	$-0,64_5$	$-0,63_5$		$-0,67_5$	-0,60	-0,5
C_T =	Pg(G.)	0	1,419	3,952	5,416	8,140	9,542	12,508	15,122	20,664	29,807	
$5,57 \times 10^{-4}$	$Id_\mu A$	1,40	1,48	$1,45_5$	$1,45_5$	1,24	1,41	$1,34_5$	1,37	1,24	1,23	
M./1.	$E_{\frac{1}{2}}$ v	-0,83	-0,70	$-0,66_5$	$-0,65_5$	-0,65	$-0,63_{75}$	$-0,62_5$	$-0,61_{75}$	$-0,59_5$	-0,57	
C_T =	Pg(G.)	0	1,045	2,711	4,402	6,237	8,477	10,310	13,355 J	16,113 J	20,565 J	29,4
$7,44 \times 10^{-4}$	$Id_\mu A$	1,89	I	$1,82_5$	1,84	1,79	1,82	1,54	1,74	1,80	1,70	1,5
M./1.	$E_{\frac{1}{2}}$ v	-0,84		$-0,67_{75}$	-0,67	-0,65	$-0,65_5$	$-0,64_5$	-0,64	-0,62	-0,61	-0,5

TABLEAU XIII : Variations d'intensité du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague avec les quantités de glycérol et de titane contenues dans les solutions à pH = 1,40

I signifie illisible

J signifie que la solution est jaune.

C_T =	Pg(G.)	$0,125_L$	0,698	1,357	1,889	3,083	5,066	10,546	15,313			
,98 x 10^{-4}	$Id_\mu A$	0,04	$0,08_5$	0,15	0,16	0,21	0,23	0,24	$0,24_5$			
M./l.	E^1_2 v		-1,37	$-1,35_5$	$-1,37_5$	-1,37	$-1,40_5$	$-1,40_5$	$-1,40_5$			
C_T =	Pg(G.)	1,083	2,231	3,781	8,083	10,399	14,570	17,056				
,86 x 10^{-4}	$Id_\mu A$	$0,20_5$	0,34	$0,42_5$	$0,41_5$	0,40	$0,43_5$	$0,42_5$				
M./l.	E^1_2 v	$-1,34_5$	$-1,35_5$	$-1,37_5$	$-1,39_5$	$-1,37_5$	-1,380	-1,40				
C_T =	Pg(G.)	1,306	2,799	4,158	5,609	8,417	10,559	13,227	16,025	19,155		
,71 x 10^{-4}	$Id_\mu A$	$0,40_5$	$0,69_5$	0,73	0,79	0,87	0,78	$0,87_5$	0,83	$0,80_5$		
M./l.	E^1_2 v	-1,35	$-1,36_{75}$	$-1,37_{75}$	-1,39	$-1,39_5$	$-1,38_5$	$-1,40_{25}$	$-1,40_5$	$-1,40_{25}$		
C_T =	Pg(G.)	$1,046_L$	1,943	3,336	3,993	5,144	7,856	10,399	12,564	15,982	19,642	
,57 x 10^{-4}	$Id_\mu A$	0,29	0,64	1,03	$1,07_5$	1,18	1,23	1,27	1,23	1,20	1,20	
M./l.	E^1_2 v	-1,35	$-1,35_{25}$	-1,37	-1,38	$-1,38_{25}$	$-1,39_5$	$-1,40_{25}$	$-1,39_{75}$	$-1,40_{75}$	-1	
C_T =	Pg(G.)	$1,487_L$	3,406	4,261	4,965	6,306	7,615	8,506	10,890	12,863	14,986	18,577
,43 x 10^{-4}	$Id_\mu A$	0,92	$1,27_5$	1,22	1,32	$1,52_5$	1,52	$1,53_5$	$1,54_5$	1,79	1,63	1,57
M./l.	E^1_2 v			$-1,36_5$			$-1,38_5$	-1,38	-1,38	-1,41	$-1,41_{75}$	-1,41

TABLEAU XIV : Variations d'intensité du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague avec les quantités de glycérol et titane contenues dans les solutions à pH = 9,00.

E) POLAROGRAPHIE EN PRESENCE DE MANNITOL ET ERYTHRITOL (Ma.) et (E.)

Nous avons obtenu en présence de mannitol des polarogrammes similaires à ceux que nous avions observé avec les précédents polyols et n'avons procédé qu'à un nombre limité d'expériences à seule fin de pouvoir apprécier ultérieurement l'influence du nombre de groupements OH sur la complexation du titane. Les résultats sont reportés aux tableaux XV, XVI et XVII.

C_T = $3,71 \times 10^{-4}$ M./l.	Pg	0,545	1,368	2,061	2,762	4,736	5,486	8,835				
	$Id_\mu A$	0,35	$0,42_5$	0,48	$0,55_5$	0,59	0,71	0,73				
pH = 1,40	$E_{\frac{1}{2}}$ v	$-0,63_5$	$-0,61_5$	$-0,61_5$	-0,61	$-0,60_{25}$	$-0,59_5$	-0,57				
C_T = $5,57 \times 10^{-4}$ M./l.	Pg	0	0,516	0,939	1,833	2,545	3,177	3,916	5,165	6,125	7,253	7,93
	$Id_\mu A$	1,49	$0,52_5$	0,65	$0,77_5$	1,09	1,11	1,00	1,12	1,25	1,24	1,2
pH = 1,40	$E_{\frac{1}{2}}$ v	-0,82	-0,67	$-0,62_{25}$	$-0,61_5$	-0,60	$-0,60_5$	$-0,60_5$	$-0,58_5$	-0,59	$-0,58_{75}$	-0,5
C_T = $5,57 \times 10^{-4}$ M./l.	Pg	0,210	0,527	0,878	1,565	2,172	3,811					
	$Id_\mu A$	0,72	0,83	0,87	0,96	0,94	1,00					
pH = 2,75	$E_{\frac{1}{2}}$ v	-0,75	$-0,76_5$	-0,77	-0,79	-0,80	-0,81					

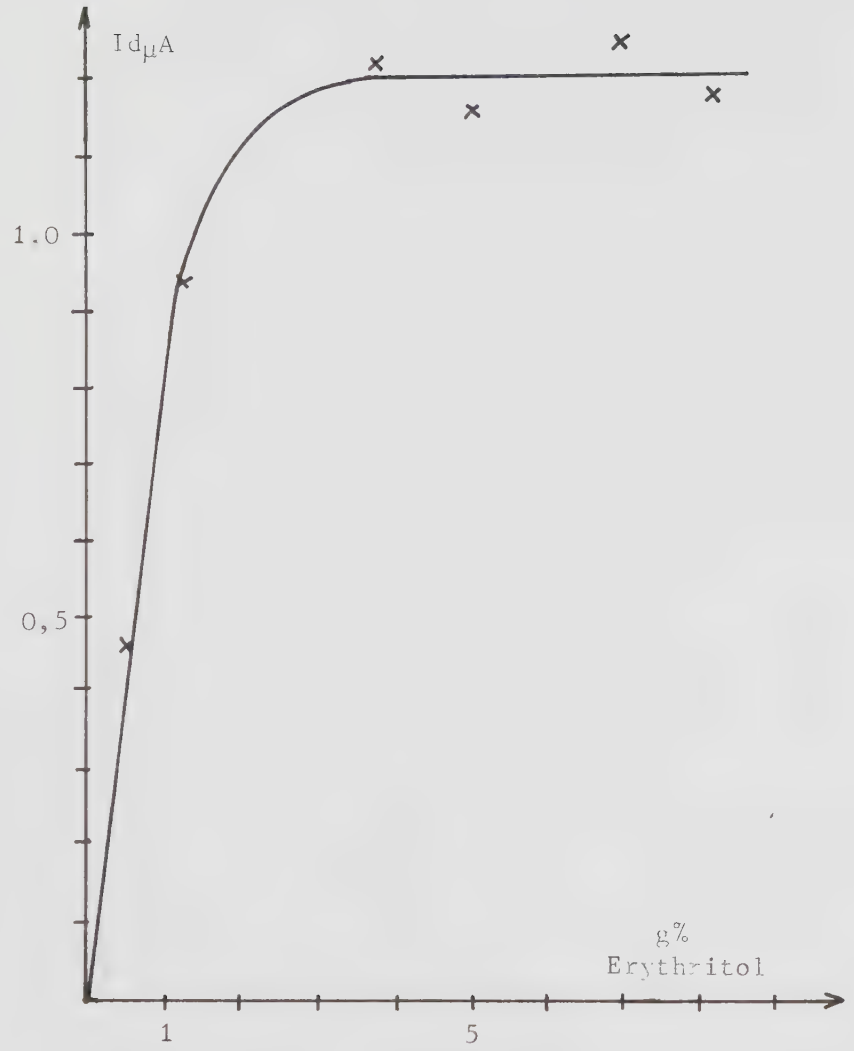
TABLEAU XV : Variations du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague aux pH acides.

C_T = $5,57 \times 10^{-4}$ M./l.	Pg	0,365	0,636	0,951	1,327	1,773	2,883	3,874	9,075
	$Id_\mu A$	0,91	1,15	1,23	1,30	1,29	1,37	1,24	1,30
	$E_{\frac{1}{2}}v$	-1,37	$-1,37_5$	$-1,39_5$	$-1,39_{25}$	-1,40	-1,42	$-1,43_5$	-1,45
C_T = $3,71 \times 10^{-4}$ M./l.	Pg	0,331	0,900	1,360	1,924	3,661	6,355	9,577	
	$Id_\mu A$	$0,74_5$	$0,82_5$	0,81	$0,82_5$	0,90	$0,80_5$	0,86	
	$E_{\frac{1}{2}}v$	-1,36	-1,40	$-1,41_5$	$-1,42_5$	$-1,42_5$	$-1,43_{25}$	$-1,42_5$	

TABLEAU XVI : Variations du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague à pH = 8,30

pH	1,00	1,45	1,00	2,05	2,75	3,0	3,10	4,65	6,95	7,45	8,05	8,30
$Id_\mu A$	0,71	$0,77_5$	0,97	1,24	0,77	0,89	0,95			1,18	1,12	1,29
$E_{\frac{1}{2}}v$	-0,61	$-0,61_5$	-0,61	$-0,61_{75}$	-0,80	$-0,85_5$	-0,86	$-0,97_5$	-1,31	-1,34	-1,37	-1,41

TABLEAU XVII : Variations du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague avec le pH en présence de 1,80 g de mannitol (soit 10^{-2} M./l.) pour C_T $5,57 \times 10^{-4}$ M./l.



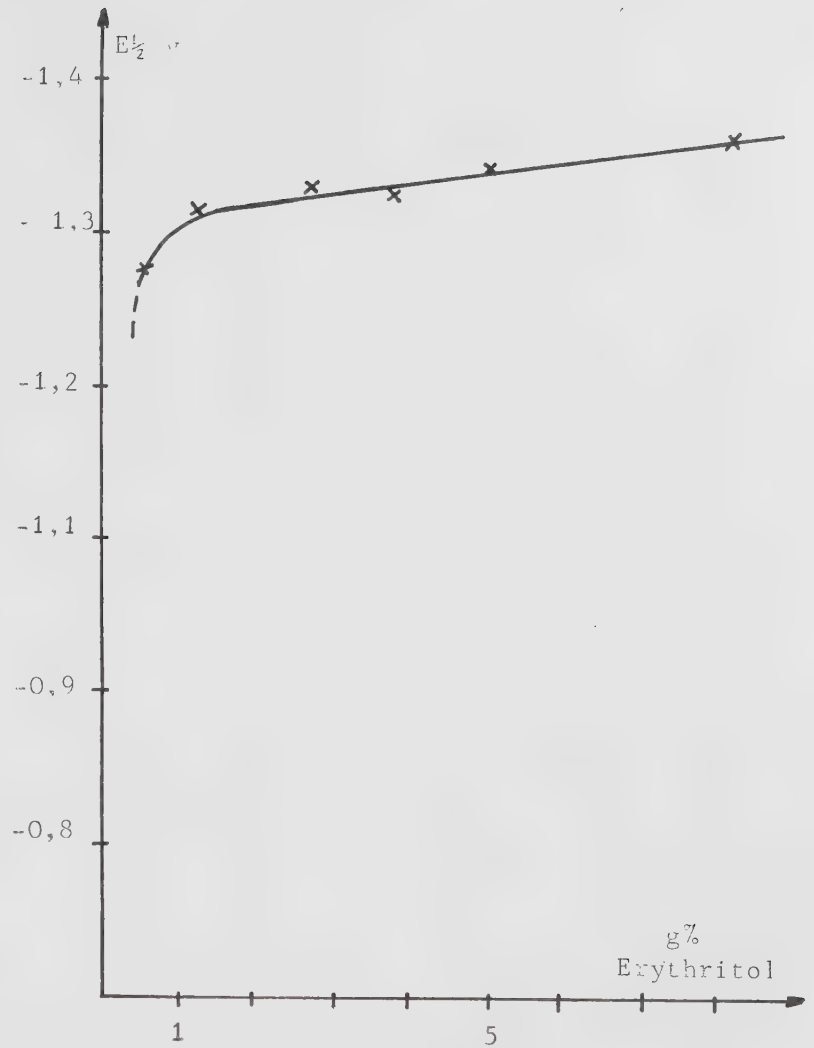


FIGURE (6) : Variations du courant de diffusion et du potentiel de demi-vague avec la quantité d'érythritol à pH = 8,30, pour $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$ M./l.

Nous n'avons réalisé qu'une série de mesures en présence d'érythritol et constaté que les résultats s'intercalent bien entre ceux que nous avions observé avec le glycérol et la mannitol. Les solutions d'érythritol donnent elles-mêmes lieu à une vague polarographique de hauteur croissante avec la quantité de polyol. Cette vague est gênante aux pH acides pour lesquels elle interfère avec les vagues habituelles dues aux complexes du titane ou à la décharge catalytique de l'hydrogène. Par contre, aux pH basiques, elles est bien séparée et les polarogrammes redeviennent très lisibles. Elle est située vers -1,0 volt à pH = 8,30. La figure (6) traduit les mesures effectuées en présence de titane à ce même pH.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

III COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIVERS POLYOLS SUR L'ASPECT DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL. APPLICATION AU DOSAGE DU TITANE

Afin de déterminer les meilleures conditions de dosage du titane en solution chlorhydrique, nous allons maintenant comparer les résultats rassemblés au chapître précédent, successivement dans les trois zones de pH délimitées par les différences d'aspect des polarogrammes : soit aux pH inférieurs à 2,50, supérieurs à 7,0 et compris entre 2,5 et 7,0.

Les renseignements utiles à ce dosage peuvent être déduits de l'examen de l'influence des polyols sur :

- la précipitation de l'hydroxyde hydraté du titane, l'intensité du courant de diffusion et la vérification de la loi d'Ilkovic.
- l'évolution des potentiels de demi-vague.

Dans la mesure du possible, les comparaisons seront effectuées par rapport à une solution contenant $5,5 \times 10^{-4}$ mole par litre de titane et 5×10^{-1} mole de polyol. Une solution contenant $5,5 \times 10^{-4}$ M./l. de titane donne lieu, en l'absence de polyol aux pH supérieurs à 1,6, à une précipitation nettement visible de l'hydroxyde hydraté du titane et en présence de polyol, a une vague de hauteur déjà appréciable de telle sorte que les comparaisons à effectuer sont possibles dans l'un et l'autre cas.

A) ETUDE AUX pH INFERIEURS A 2,50

1) Précipitation et intensités des courants de diffusion

La précipitation habituelle de l'hydroxyde de titane qui se manifeste dès pH égal à 1,5 pour $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l. peut se trouver retardée jusqu'à pH = 2,50 par la présence d'une quantité minimale d'éthylène glycol égale à $1,8 \times 10^{-2}$ M./l. Le glycérol permet de l'éviter jusqu'à pH = 2,70 :il suffit d'en utiliser une quantité égale ou supérieure à 4×10^{-1} M./l. Nous ne l'avons jamais observée avec le mannitol.

Cette floculation ou totale (absence de vague polarographique) ou partielle - de l'hydroxyde de titane dépend simultanément :

- de la quantité et de la nature du polyol introduit dans la solution,
- de la concentration en titane de la solution,
- du pH de la solution.

Il en est de même pour l'intensité du courant de diffusion.

Les courbes $Id_\mu A = f$ (quantité de polyol) tracées pour les différentes concentrations en titane, aux divers pH, sont de deux types : figure 7a-7b.

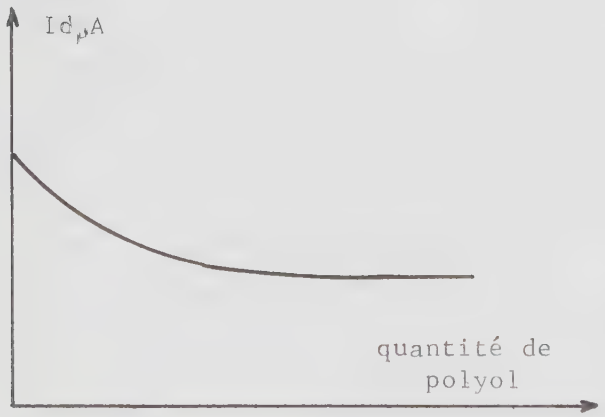


FIGURE 7 a

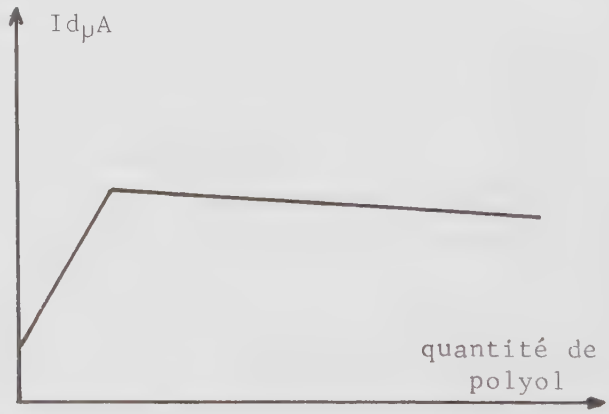


FIGURE 7 b

Le tracé (7a) est obtenu	- en présence d'E.G.	à pH = 1,00 pour toutes les valeurs de C_T. à pH = 1,40 pour $C_T < 1,4 \times 10^{-4}$ M./l. à pH = 1,75 pour $C_T \leqslant 2,7 \times 10^{-4}$ M./l.
	- en présence de G.	à pH = 1,40 pour toutes les valeurs de C_T.
Le tracé (7b) est obtenu	- en présence d'E.G.	à pH = 2,05 pour $C_T > 0,9 \times 10^{-4}$ M./l. à pH = 2,50 pour toutes les valeurs de C_T.
	- en présence de G.	si pH $\geqslant$ 1,65 pour toutes les valeurs de C_T
	- en présence de Ma.	à pH = 1,40 avec $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l.

FIGURE 8 : Variations de l'intensité du courant de diffusion en fonction de la concentration en titane à pH = 1,40 en présence de 5×10^{-1} M./1. de polyol pour les courbes (II) E.G., (III) G., IV M., et sans polyol pour la courbe (I).

La relation Id = constante x C_T se trouve vérifiée si l'on se place sur le palier des courbes 7a - 7b. Nous en donnons un exemple figure 8 pour des solutions contenant 5 x 10^{-1} M./l. de polyol (soit 2,5 ml d'E.G., 5 g de G., 9,22 g de Ma. dans 100 ml de solution).

Nous avons reporté sur ce même graphique les résultats obtenus antérieurement (87) pour le titane seul et constatons que l'addition de polyol diminue l'intensité du courant de diffusion.

Cette diminution de l'intensité du courant de diffusion semble proportionnelle au nombre de fonctions OH du polyol (figure 9), exception faite pour l'éthylène-glycol.

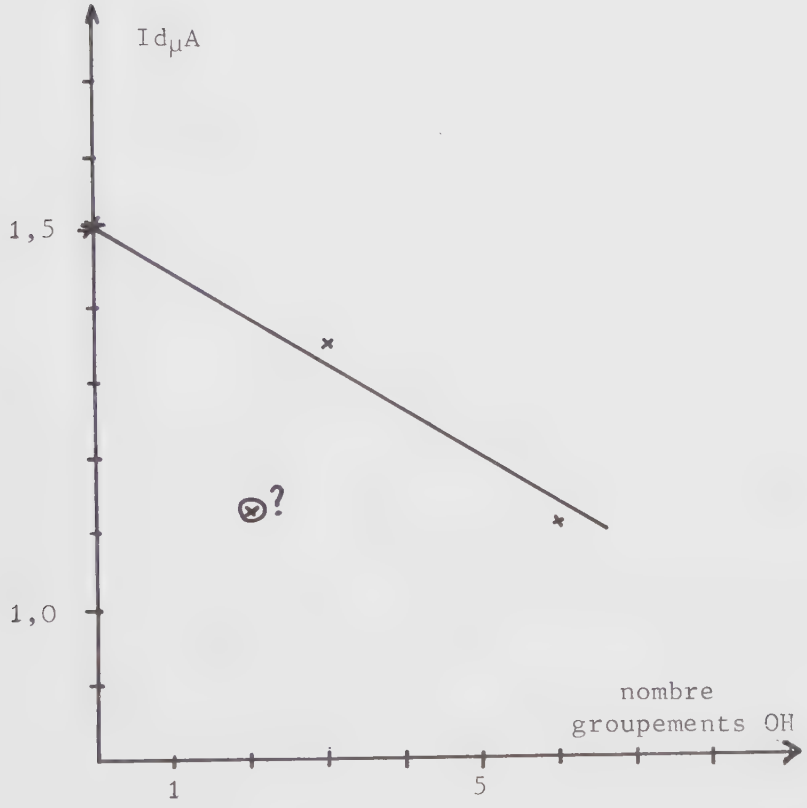


FIGURE 9 : Evolution de l'intensité du courant de diffusion avec le nombre de groupements OH du polyol à pH = 1,40 avec C_T = 5,5 x 10^{-4} M./l. et 5 x 10^{-1} M./l. de polyol.

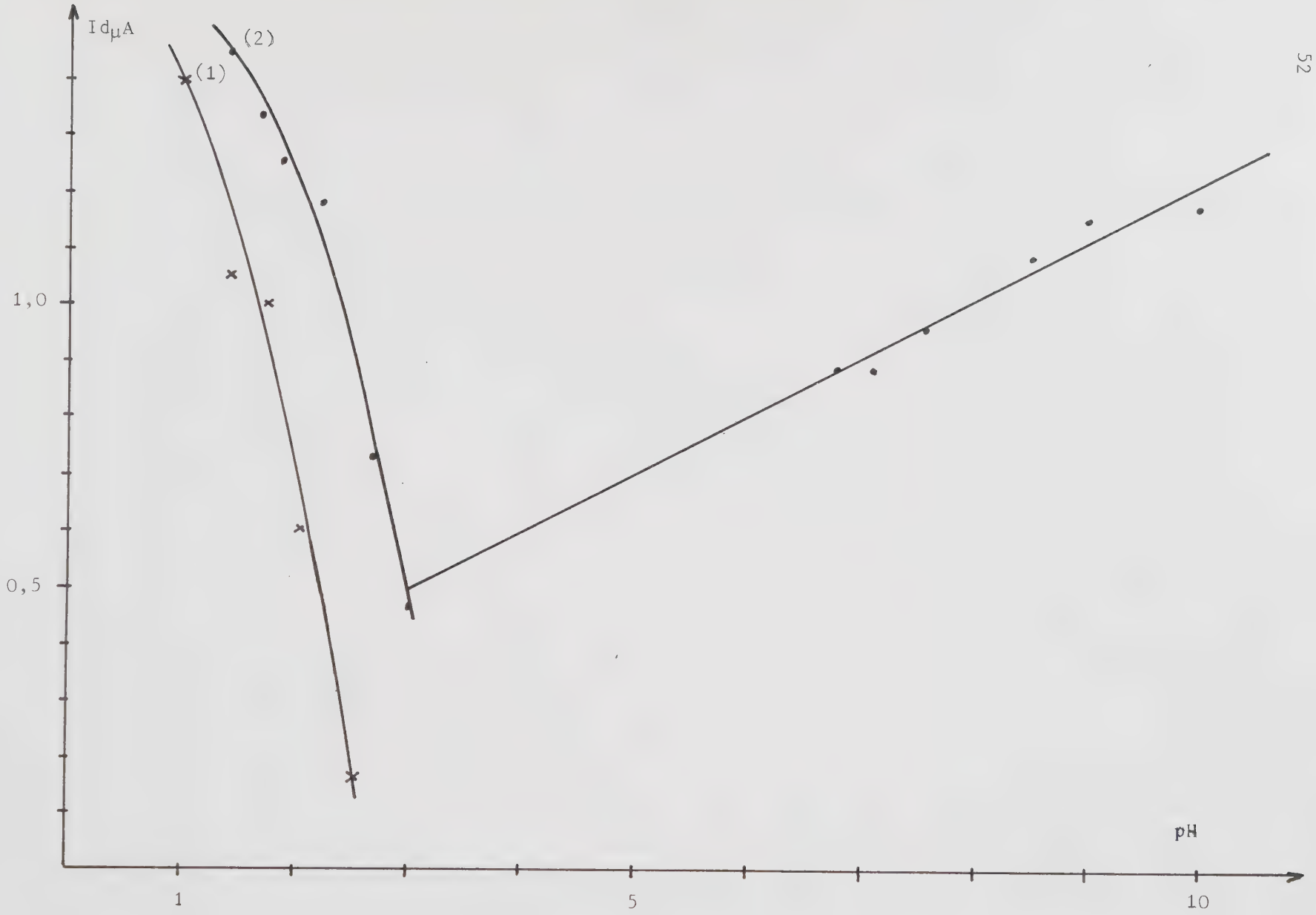


FIGURE 10 : Variation d'intensité du courant de diffusion avec le pH pour $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l. et en présence de 5×10^{-1} M./l. de polyol : (1) E.G. (2) G.

Nous avons observé une autre différence de comportement en milieu glycolique : en effet, les courbes (7a) n'y présentent pas un palier horizontal mais une partie rectiligne légèrement descendante. Après avoir vérifié (annexe 1) que la diminution correspondante d'intensité du courant de diffusion n'est pas imputable ni aux variations de viscosité du milieu, (ce qui est normal puisque les solutions glycériques plus visqueuses ne présentent pas ce phénomène) ni aux variations de fraction molaire de l'alcool, nous avons admis que l'anomalie provient d'une différence de nature entre l'éthylène-glycol et les termes suivants de la série des polyols.
Quelques travaux[101][102] signalent cette différence de comportement que les auteurs expliquent par un écart entre les nombres de liaison hydrogène possibles dans l'un ou l'autre cas.

L'augmentation de pH provoque une diminution considérable de la hauteur de vague même en présence de 5 x 10^{-1} M./1. de polyol lorsque C_T = 5,5 x 10^{-4} M./1. (figure 10).

2) Potentiels de demi-vague

Les espèces chimiques impliquées dans l'électroréduction sont probablement de nature analogue avec les différents polyols :
en effet, les potentiels de demi-vague évoluent de façon similaire vers les potentiels plus positifs quand la concentration en polyol de la solution augmente (tableaux V, XI, XII, XIV, XV, XVI).
Les courbes $E_{\frac{1}{2}}$ = f (log (quantité de polyol)) sont des droites qui présentent au moins une cassure d'où la présence probable de deux espèces successives prépondérantes

Les potentiels de demi-vague deviennent au contraire plus négatifs :

- quand la concentration en titane augmente (fig. 11)
- quand le pH des solutions augmente ; leur variation linéaire est alors telle que $\frac{\Delta(E_{\frac{1}{2}})}{\Delta pH}$ vaut 0,060 V ou 0,035 V en présence, respectivement, de 5×10^{-1} M./l. d'éthylène-glycol ou glycérol.
- quand le nombre de fonctions OH du polyol augmente.

On peut vérifier figure 11 que cette relation est linéaire.

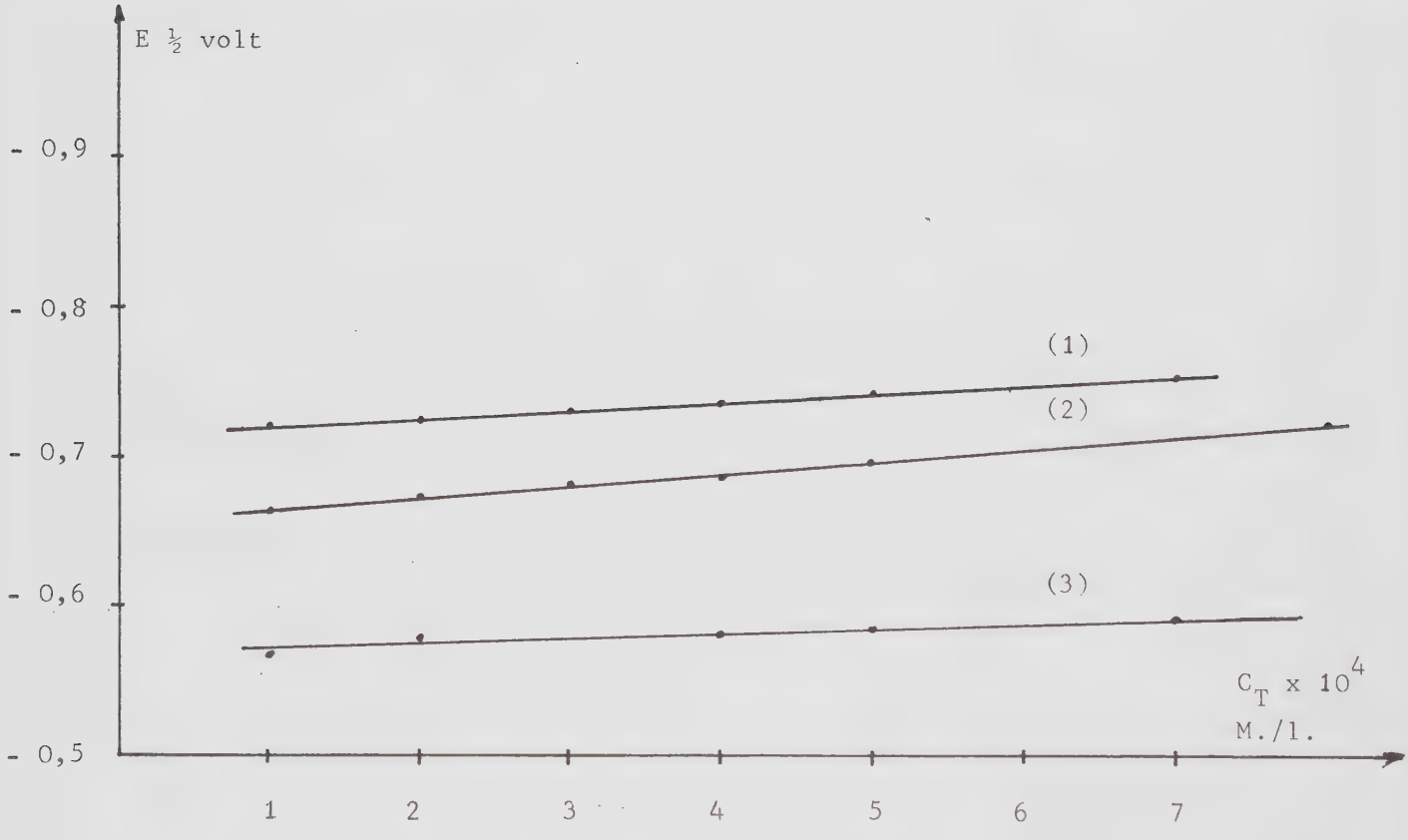


FIGURE 11 : Variations du potentiel de demi-vague avec la concentration en titane, à pH = 1,40 en présence de 5×10^{-1} M./l. de polyol : (1) E.G. (2) G. (3) Ma.

B) ETUDE AUX PH SUPERIEURS A 7,0

1) Précipitation. Intensités des courants de diffusion.

La comparaison ne peut être effectuée qu'entre les solutions contenant du glycérol et du mannitol.

Nous n'avons jamais observé de précipité d'hydroxyde hydraté de titane mais, par contre, certaines solutions sont devenues nettement jaunes en présence d'une grosse quantité de polyol

Les courbes $Id_{\mu}A = f$ (quantité de polyol) sont du seul type 7b; elles passent par l'origine, ce qui indique que l'addition de polyol provoque la formation d'un complexe. Le palier de la courbe correspond au fait que la concentration en complexe se trouve limitée par la prise initiale en titane.
La relation d'Ilkovic se trouve vérifiée si l'on se place sur le palier des courbes précédentes : nous en donnons un exemple figure 12.

Les vagues obtenues dans les deux milieux considérés ont des hauteurs voisines pour une concentration donnée en titane, néanmoins le courant de diffusion augmente légèrement quand le nombre de fonctions alcool du polyol augmente et prend sa valeur limite en présence de mannitol (figure 13).

L'augmentation du pH provoque celle du courant de diffusion (figure 10)

2) Potentiels de demi-vague.

Les potentiels de demi-vague évoluent vers les potentiels plus négatifs - quand le pH augmente . La relation $E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$ est linéaire et telle que le potentiel se déplace de 100 mV par unité de pH pour des solutions glycériques contenant $5,5 \times 10^{-4}$ mole par litre de titane.

- quand la concentration en titane augmente. Mais le déplacement est alors

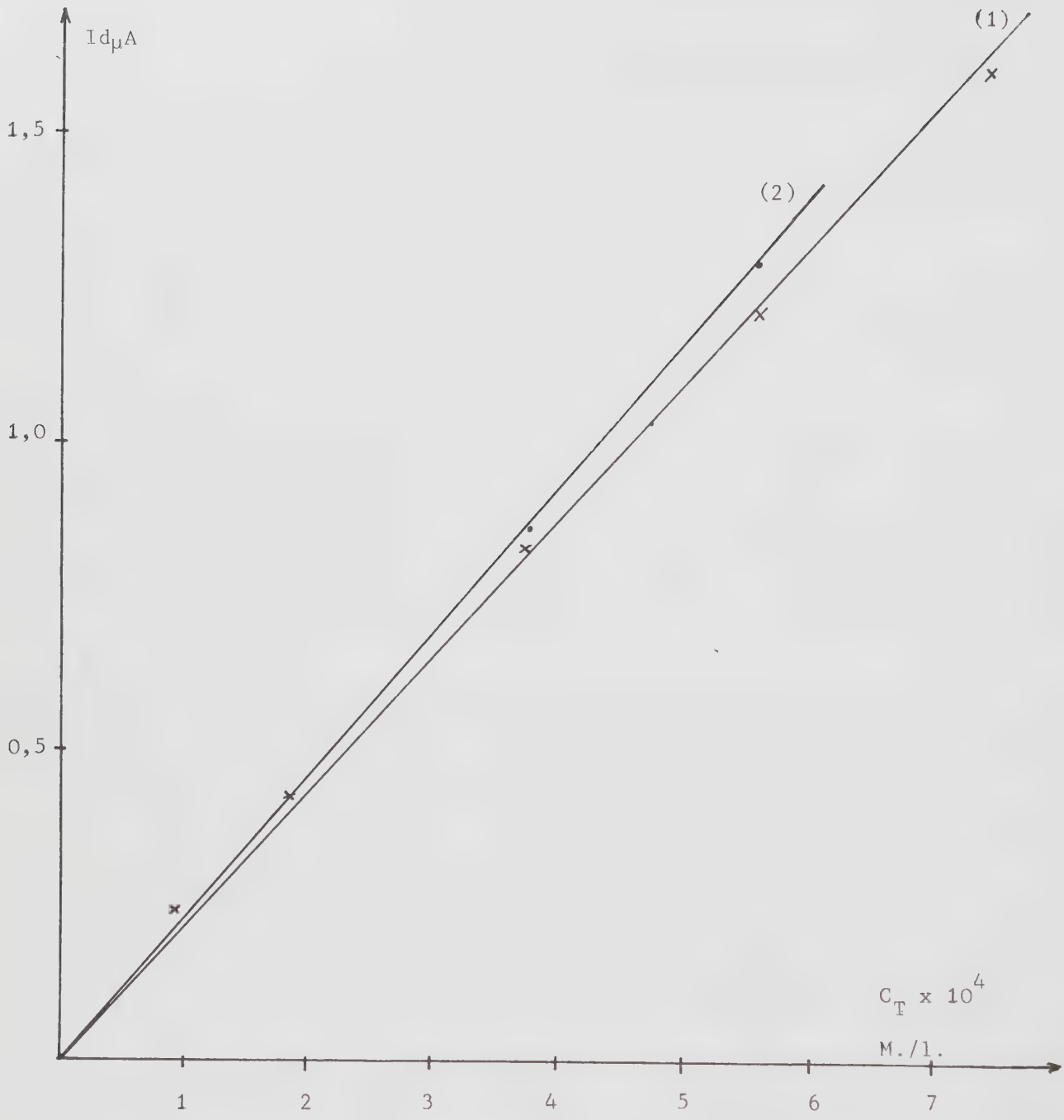


FIGURE 12 : Vérification de la loi d'Ilkovic pour les valeurs choisies sur le palier des courbes 7 b : (1) glycérol à pH = 9,00, (2) mannitol à pH = 8,30.

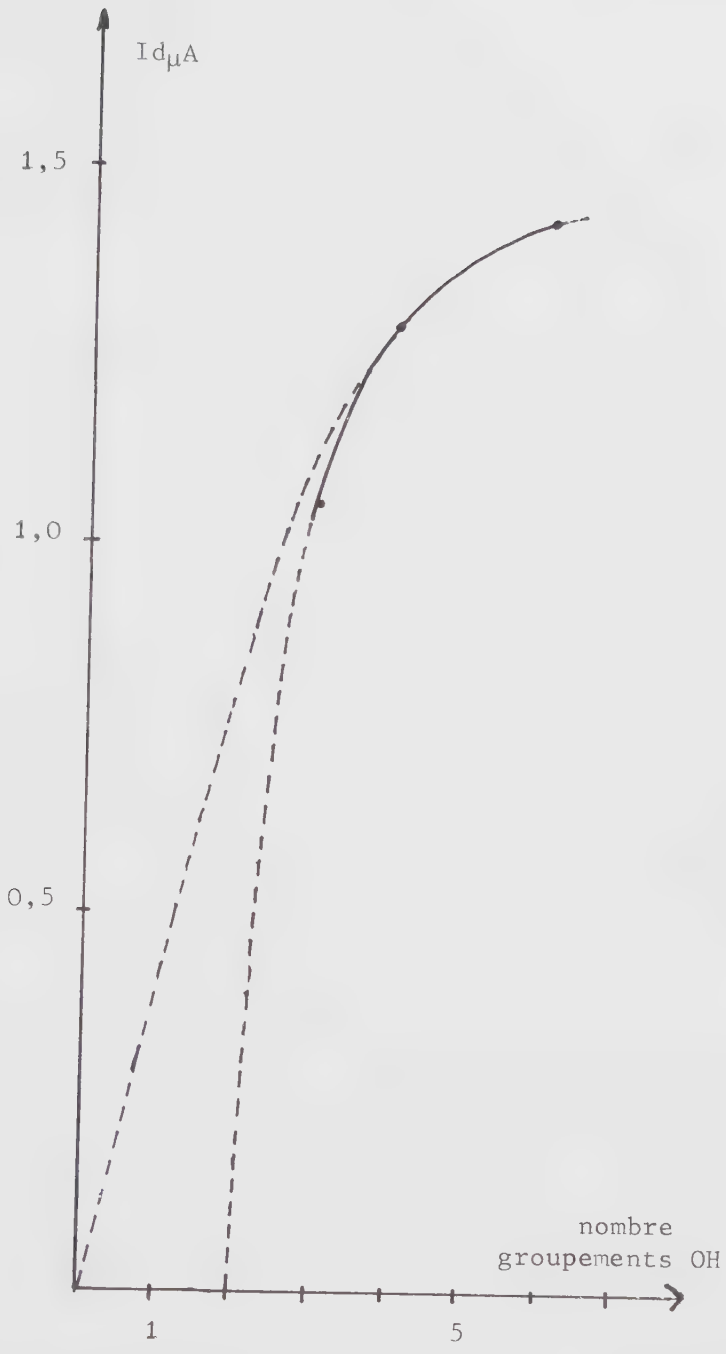


FIGURE 13 : Variations du courant de diffusion avec le nombre de fonctions OH du polyol à pH = 8,30 avec $C_T = 5,5 \times 10^{-4}$ M./l. Id est lu sur le palier des courbes 7 b.

beaucoup moins important : 0,050 mV pour une variation en titane égale à 10^{-4} mole dans les solutions glycériques à pH = 9,00

- quand le nombre de fonctions OH du polyol augmente (figure 14).

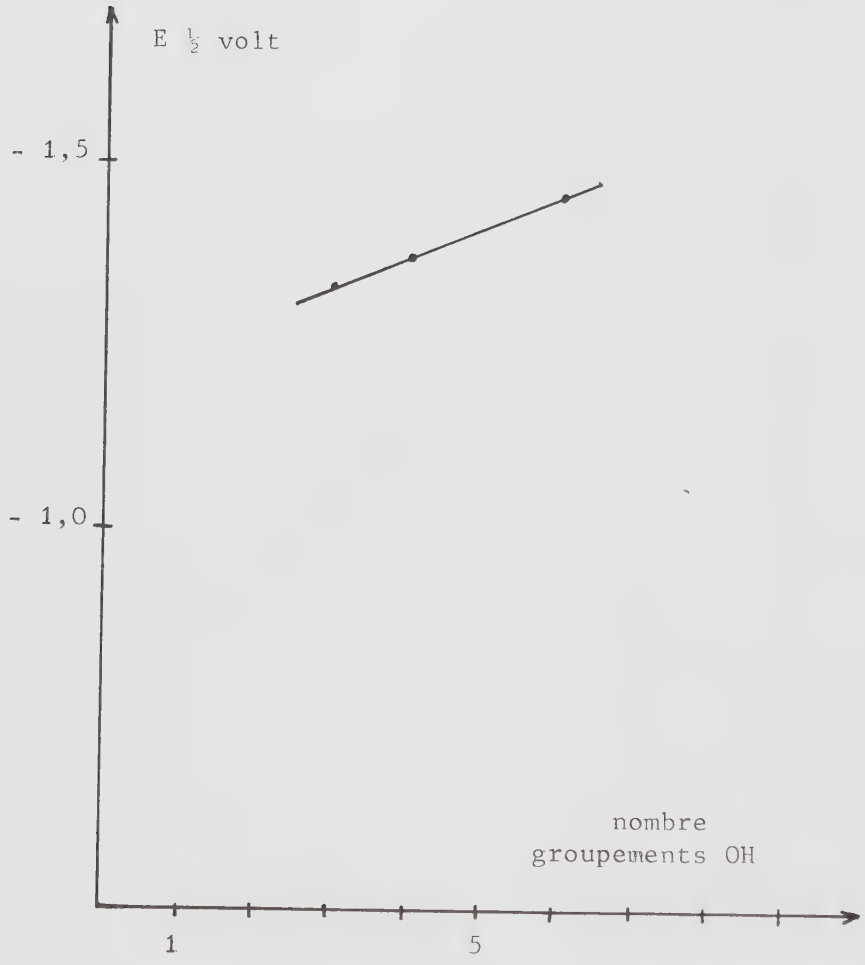


FIGURE 14 : Evolution du potentiel de demi-vague limite avec le nombre de groupements OH du polyol à pH = 8,30 avec C_T = 5,5 x 10^{-4} M./l.

C) ETUDE AUX PH COMPRIS ENTRE 2,5 ET 7,0. VAGUE CATALYTIQUE DE L'HYDROGENE

Dans ce domaine de pH, les solutions responsables des vagues polarographiques évoluent en vieillissant aussi bien en présence de mannitol que de glycérol. En présence de quantités insuffisantes de polyol (inférieures à 8 g % de glycérol) l'évolution se termine par la précipitation de l'hydroxyde de titane hydraté.

L'existence de la vague C est liée à celle de la vague d'hydrogène B. Aux pH inférieurs à 2,5, cette vague B a une hauteur trop considérable par rapport à celle du titane pour être étudiée. Aux pH $>$ 4,0, les vagues sont du même ordre de grandeur et leur séparation est plus ou moins nette.

Il en résulte, à première vue une certaine incohérence des résultats.

Néanmoins, pour la vague C :

si l'on remarque, d'après les valeurs indiquées au tableau VIII, à pH = 3,90 , que le potentiel de demi-vague évolue légèrement et linéairement avec la concentration en glycérol des solutions (5 mV par gramme % supplémentaire), on peut corriger ses valeurs et constater qu'il évolue linéairement avec le pH pour une concentration donnée en glycérol. Nous en donnons un exemple figure (16) en présence de 15 g % et constatons que la pente de la droite obtenue est égale à celle de la droite correspondante tracée pour pH $>$ 7,0.

pour la vague d'hydrogène B :

Nous constatons, d'après les résultats du tableau VII, que la hauteur de vague diminue linéairement quand on ajoute davantage de glycérol dans les solutions, et que le potentiel de demi-vague se déplace alors vers les potentiels plus positifs à raison de 5 mV par gramme %.

D) CONCLUSIONS RELATIVES AU DOSAGE DU TITANE

L'ensemble des relations que nous venons d'étudier montre avec une grande clarté que l'addition d'un polyol permet d'améliorer considérablement le dosage polarographique du titane en solution chlorhydrique et surtout de l'étendre sur une gamme de pH très étendue.

Malgré les relations linéaires qui existent entre les hauteurs de vague, les potentiels de demi-vague des vagues dues au titane et à l'hydrogène et l'acidité des solutions de pH compris entre 2,5 et 7,0, il nous semble jusqu'à maintenant difficile d'effectuer le dosage du titane dans ce domaine de pH.
En effet, les solutions évoluent même en présence de polyol, ce qui multiplie le nombre de mesures à effectuer pour déterminer l'intensité du courant de diffusion qui se rapporte à chaque concentration en titane. Par ailleurs, la vague d'hydrogène fait appel à un processus catalytique, ce qui la rend difficile d'emploi, les réactions de ce type étant peu reproductibles. Ce sont les motifs pour lesquels nous n'avons pas développé davantage notre étude dans cette zone de pH.

Il nous semble donc préférable, si l'on dispose de telles solutions de titane, de commencer soit par les acidifier à un pH inférieur à 2,5, soit par les rendre plus basiques que pH = 7,0. Il devient alors très intéressant de travailler en présence de polyol.

Aux pH acides, l'addition des trois polyols permet d'éviter la précipitation habituelle du titane. Celui-ci est alors responsable d'une vague polarographique d'autant mieux séparée de celle de l'hydrogène que le polyol est plus condensé.
Les polyols considérés semblent agir de façon similaire et graduelle, néanmoins l'emploi de glycérol ou du mannitol nous semble souhaitable puisque les courbes $Id_{\mu}A = f(\text{quantité de polyol})$ présentent pour ces deux milieux un palier bien horizontal sur lequel nous vérifions parfaitement la loi d'Ilkovic. L'utilisation de ce palier évite d'avoir à effectuer des mesures précises des quantités

de polvol à emplover. Ceci est d'autant plus avantageux que le palier est atteint pour des quantités faibles de polyols.
L'intensité du courant de diffusion diminue quand le polyol possède un plus grand nombre de fonctions OH, il y a donc lieu de voir si la précision acquise en déplaçant au maximum la vague par addition de mannitol est supérieure à celle que l'on perd alors en lisant la hauteur de vague. Ce pourrait être le cas des solutions de pH voisins de 1,0 pour lesquels la hauteur de vague est élevée et la séparation des vagues difficile à réaliser. Aux pH un peu moins acides (vers 2,0) le glycérol peut suffire à obtenir de bons résultats en évitant une difficulté supplémentaire : il de dissout bien plus facilement que le mannitol.

Aux pH basiques, l'addition de glycérol ou de mannitol empêche la précipitation du titane. Les solutions donnent lieu à une seule vague polarographique bien développée. La loi d'Ilkovic se trouve vérifiée si l'on se place sur le palier des courbes $Id_{\mu}A = f$(quantité de polyol), avec les mêmes avantages pratiques que précédemment.
L'emploi du mannitol nous semble préférable à celui du glycérol puisque la hauteur de vague augmente avec le nombre de fonctions OH du polyol.
Le potentiel de demi-vague se déplace alors vers le potentiel de décharge du sel de fond sans que cette évolution soit gênante puisqu'elle est limitée.

En résumé, il apparaît possible de conseiller, pour pratiquer un dosage du titane en solution chlorhydrique, l'emploi du glycérol aux pH voisins de 2,0, celui du mannitol aux pH voisins de 1,0 et supérieurs à 7,0.
La réaction qui se produit aux pH basiques peut, par ailleurs, servir à déceler la présence de titane dans une solution puisque la vague polarographique obtenue en présence de glycérol ou mannitol est bien définie et que le potentiel de demi-vague devient caractéristique de l'espèce titane-polyol formée, à un pH donné :

$E_{\frac{1}{2}} = -1{,}40$ volt à pH = 9,00, en milieu glycérique.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

CHAPITRE IV : ASPECT THEORISUE DES REACTIONS

ESSAIS DE CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES

Nous venons d'apprécier au chapître précédent le grand intérêt pratique que l'emploi d'un polyol offre pour doser du titane en solutions chlorhydriques de pH très variables. Nous nous proposons maintenant d'examiner l'influence des polyols sur la stabilité des espèces et si possible, de les dénombrer puis de calculer leurs constantes de stabilité.

L'évolution des potentiels de demi-vague dans les zones de pH délimitées précédemment par les différences d'aspect des polarogrammes, détermine deux nouveaux domaines de travail : celui des pH supérieurs à 2,5 et celui des pH inférieurs à 2,5 pour lesquels nous rappelons que la vague A évolue vers les potentiels plus positifs quand on ajoute du polyol tandis que la vague C se déplace en sens inverse. Cette évolution du potentiel de demi-vague est liée à la stabilité des espèces présentes en solution et tient compte des différences entre les degrés de coordination du titane en milieu aqueux et dans le nouveau complexe formé en présence de polyol.

Nous constatons également que, si l'électroréduction consomme des protons dans toute la gamme des pH étudiés, les pentes des droites $E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$ ne sont pas identiques aux pH inférieurs ou supérieurs à 2,5.

Les espèces intéressées par l'électroréduction font probablement partie de la catégorie des "complexes" si l'on se réfère à la continuité des phénomènes observés quand la condensation du polyol augmente.
On peut penser que la solvatation possible des espèces du titane par le polyol est négligeable par rapport à l'effet complexant de celui-ci. Les solutions aqueuses de polyol de concentrations croissantes ont une constante diélectrique minimale égale à 69 donc bien supérieure à 40, valeur en-dessous de laquelle l'apparition des espèces solvatées devient plus importante ; les charges portées par les

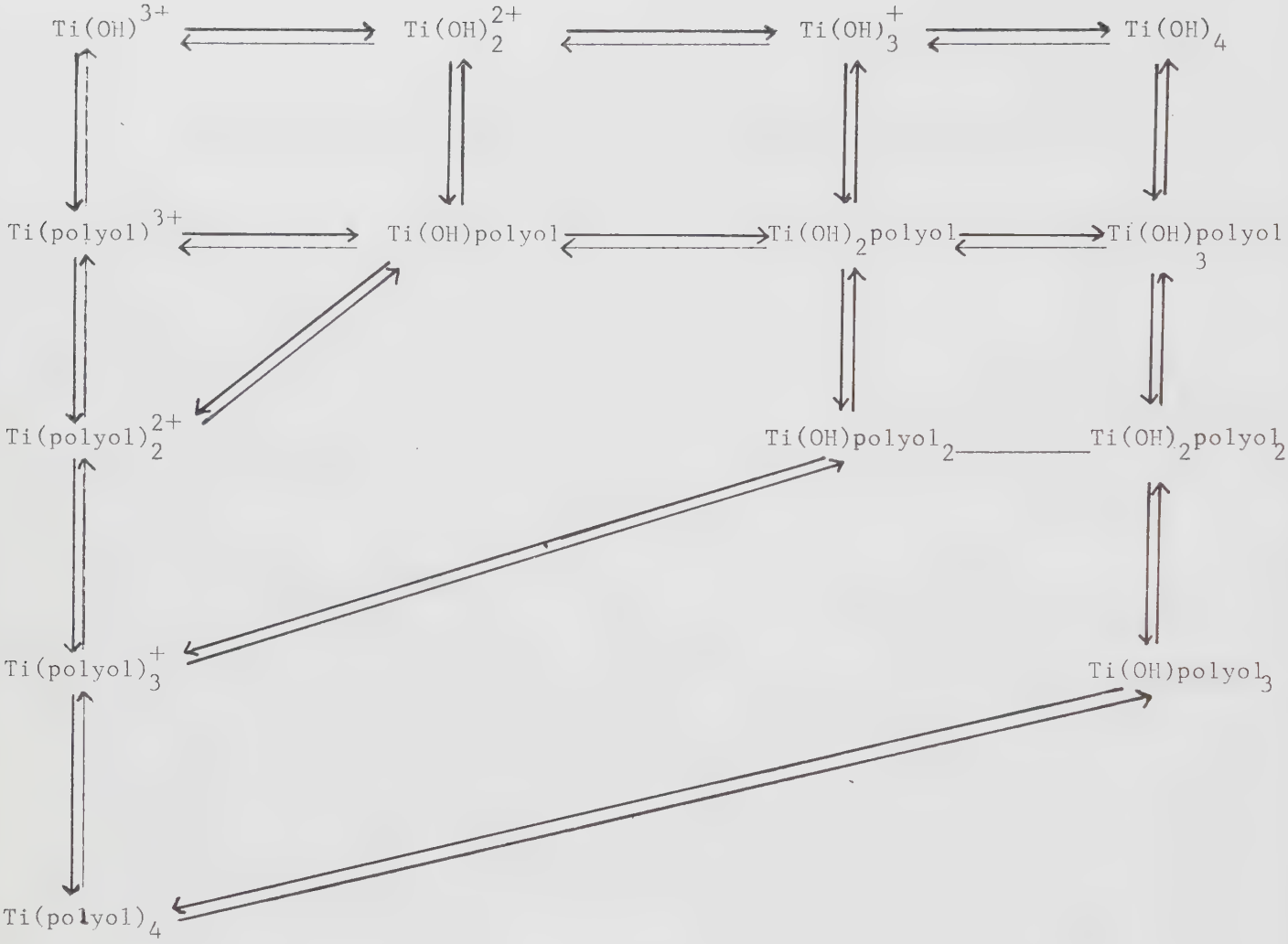


FIGURE 15 a

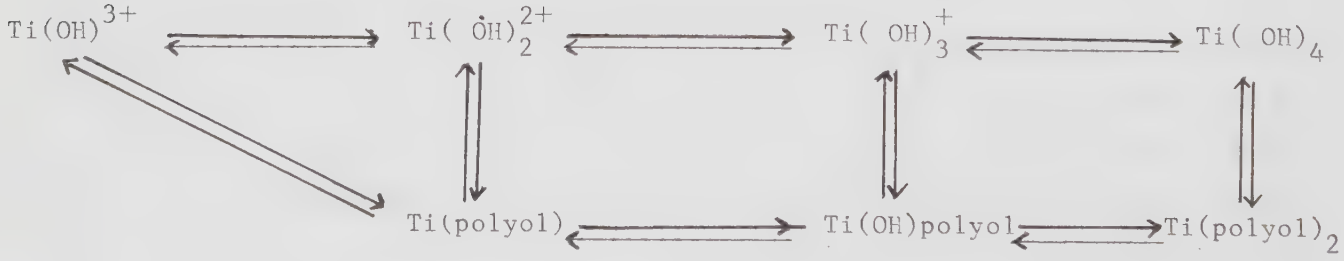


FIGURE 15 b

espèces électroactives ne devraient donc être que très peu modifiées par les variations de cette constante diélectrique. Par ailleurs, habituellement, la solvatation diminue quand le milieu réactionnel comporte un plus grand nombre de fonctions OH et nous observons ici les plus grands déplacements de potentiels en présence de mannitol pour la série des polyols étudiés.

Quelles sont alors les espèces à considérer ?

Les renseignements bibliographiques permettent d'exclure Ti^{4+} et les espèces polymérisées avec pont oxygène ou chlore des solutions mères de titane utilisées.

Le dénombrement des espèces peut se faire suivant deux schémas (figures 15 a et 15 b) ayant la même espèce de départ : $Ti(OH)^{3+}$.

Dans le premier schéma, on envisage le cas où le polyol est monodenté et dans le second celui où il est bidenté : ceci correspond à l'utilisation des deux fonctions alcools primaires des polyols, fonctions dont les hydrogènes sont plus labiles.
Nous nous trouvons donc devant un très grand nombre de possibilités pour les espèces présentes en solution.

Nous ne pouvons, par ailleurs, éliminer d'autres types d'espèces dans lesquelles un maillon du polyol servirait de pont entre deux atomes de titane coordinateur.

Il se peut également, puisque nous avons affaire à plusieurs séries d'équilibres successifs entre les espèces, que plusieurs d'entre elles soient présentes simultanément dans les solutions.

Le dénombrement des espèces peut s'effectuer en appliquant les méthodes classiques de traitement des données polarographiques que nous exposerons brièvement avant de vérifier si toutes les conditions qu'elles

requièrent sont effectivement réalisées dans le cas de cette étude.

Dans le cas contraire, nous verrons comment les modifier de façon utile
Les calculs conduisent simultanément aux valeurs des constantes de stabilité
des complexes.

A) METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES SUCCESSIFS A PARTIR DE RESULTATS POLAROGRAPHIQUES

La première étude mathématique concernant ce sujet est celle de DEFORD et HUME [93]. Tous les travaux ultérieurs consistent en des améliorations successives ou applications de cette méthode à des cas particuliers. Nous la décrivons succintement.

1) Méthode de De FORD et HUME

La méthode De Ford et Hume est basée sur l'analyse "du déplacement des potentiels de demi-vague en fonction de la concentration en ligand qui rend possible l'identification des ions complexes successifs formés et l'évaluation de leurs constantes de formation ou dissociation".

Les auteurs considèrent la réduction à l'état métallique (amalgame) de l'ion complexe d'un métal qui est soluble dans le mercure. Cette réaction peut être représentée lorsqu'elle se produit à l'électrode à gouttes de mercure, par la somme des équations :

$$ML_j^{(n - jb)^+} \rightleftharpoons M^{n+} + j\, L^{b-} \qquad (1)$$

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M \text{ (amalgame)} \qquad (2)$$

dans lesquelles L^{-b} et M^{n+} symbolisent le ligand et les ions métalliques simples. La constante de formation du complexe $ML_j^{(n-jb)^+}$ est :

$$\beta_j = \frac{(ML)_j}{(L)^j.(M)} \qquad (3)$$

(Les parenthèses représentent les activités des espèces dont nous n'avons pas indiqué les charges pour simplifier).

Les auteurs admettent - que l'excès d'électrolyte support est suffisant pour éliminer le courant de migration.

- que la formation de l'ion complexe est rapide et réversible.

- que les amalgames formés à la surface de l'électrode sont très dilués donc que leursconcentrations sont assimilables aux activités.

Ceci leur permet, après avoir écrit, d'une part, l'expression de l'activité de l'amalgame à la surface de l'électrode en fonction de la somme des équations de formation des complexes à la surface de l'électrode, d'autre part, l'expression des courants de diffusion mesurés en fonction des concentrations des espèces de trouver les valeurs des potentiels de demi-vague de l'ion complexe et de l'ion métallique simple :

$$(E^{\frac{1}{2}})_c = E^{\circ}_a - \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{Ic}{I_M} \sum_j \frac{\beta_j . C_L{}^j . f_L{}^j}{f_{ML_j}} \qquad (4)$$

$$(E^{\frac{1}{2}})_s = E^{\circ}_a - \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{Is}{f_s . I_M} \qquad (5)$$

avec les significations habituelles pour E°_a, R, T, n, F. Les symboles Ic, Is, I_M représentent les intensités des courants de diffusion du complexe, de l'ion métallique simple, de l'amalgame, C_L la concentration en ligand, f_L et f_{ML_j} les coefficients d'activité du ligand et du complexe.

Il est facile d'en déduire que :

$$\sum_j \frac{\beta_j . C_L{}^j . f_L{}^j}{f_{ML_j}} = e^{\left[\frac{nF}{RT}\left((E^{\circ\frac{1}{2}})_s - (E^{\circ\frac{1}{2}})_c\right) + \text{Log } \frac{Is}{Ic}\right]} \qquad (6)$$

Les quantités mesurables expérimentalement sont alors représentées par la fonction :

$$F_o(L) = 10^{\left[0{,}435\,\frac{nF}{RT}\left((E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_c\right) + \text{Log}\,\frac{Is}{Ic}\right]} \qquad (7)$$

Puis, on définit les constantes successives par les expressions :

$$F_1(L) = \frac{F_o(L) - \frac{\beta_o}{f_s}}{C_L\, f_L}\ , \quad F_2(L) = \frac{F_1(L) - \frac{\beta_1}{f_{ML}}}{C_L\, f_L}\ , \text{ etc...} \qquad (8)$$

avec naturellement, β_o constante de formation du complexe zéro égale à 1.
Si l'on représente alors graphiquement les variations de $F_1(L)$, $F_2(L)$, ... en fonction de celles de $C_L\, f_L$ et si l'on extrapole à $C_L = 0$ les valeurs de $F_1(L)$, $F_2(L)$, ... lues aux intersections sont égales à $\frac{\beta_1}{ML}$, $\frac{\beta_2}{ML_2}$ ...

Un contrôle de la valeur lue peut être fait si l'on remarque que $F_1(L)$ est égale à la première dérivée de $F_o(L)$ par rapport à $C_L\, f_L$.
Les fonctions F ont une forme mathématique telle que la courbe $F(L) = f(C_L\, f_L)$ doit être une courbe pour les premiers complexes, une droite de pente positive pour l'avant dernier complexe et une droite parallèle à l'axe des abscisses pour le dernier d'entre eux. Ceci aide à dénombrer le nombre des complexes.

Cette méthode simple présente l'inconvénient de faire appel à une extrapolation dans une région où C_L est faible, ce qui conduit à une erreur de plus en plus grande sur la valeur de la constante quand l'ordre de celle-ci augmente puisque cette erreur est additive.
Pour éviter ces ambiguités croissantes sur les mesures des constantes, Irving[94] a proposé, en 1960, un traitement mathématique des résultats qui applique la méthode des moindres carrés à l'équation :

$$F_O = e^{\left[\frac{nF}{RT}\left((E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_c\right) + \text{Log}\,\frac{Is}{Ic}\right]} - 1 + C_L\beta_1 + C_L^2\,\beta_2 \ldots \qquad (9)$$

facilement obtenue à partir des définitions précédentes.
Les calculs deviennent vite compliqués et nécessitent l'emploi d'un calculateur.

Un article récent de Momoki, Sato et Ogawa [95] reprend les critères fondamentaux nécessaires pour obtenir un meilleur tracé des courbes $F(L) = f(C_L \cdot f_L)$ par la méthode des moindres carrés. Les auteurs développent ensuite deux méthodes de calcul appropriées aux résultats polarographiques.

2) Travaux de MOMOKI, SATO et OGAWA [95][96]

La méthode des moindres carrés, appliquée à une équation expérimentale de la forme $y = f(x)$, demande pour que l'on obtienne le meilleur tracé de la courbe correspondante, que la somme :

$$S = \sum_i Wy_i \cdot \left(y_i - f(x_i) \right)^2 \qquad (10)$$

soit minimum. S représente la somme des carrés pondérés des résidus et Wy_i le poids de la valeur aléatoire mesurée y_i ayant une précision inégale parmi toutes les valeurs de la série y_i.
Le poids Wy_i qui représente la précision relative de la mesure y_i par rapport aux autres mesures de la série, est relié à la variance $\sigma^2 y_i$ par :

$$Wy_i = \frac{1}{\sigma^2 y_i} \qquad (11)$$

Avant d'appliquer la méthode des moindres carrés à l'équation expérimentale F_o, elle permet d'obtenir des valeurs plus exactes des potentiels de demi-vague si on l'applique, une première fois, à l'équation :

$$\log \frac{I_i}{I_d - I_i} = a\ E_i + b \qquad (12)$$

en supposant que seul le terme $\log \frac{I_i}{I_d - I_i}$ est une valeur aléatoire ayant une précision inégale pour tous les termes de la série.
On estime le poids du terme logarithmique en appliquant la loi de propagation des erreurs à l'équation (12). Il vient :

$$\frac{1}{Wi} = \sigma^2_i = \left[\frac{\delta}{\delta I_i} \left(\log \frac{I_i}{I_d - I_i} \right)^2 \right] \cdot \sigma^2_{I_i} + \left[\frac{\delta}{\delta I_d} \left(\log \frac{I_i}{Id - I_i} \right)^2 \right] \cdot \sigma^2_{I_d} \qquad (13)$$

puis,

$$W_i = \frac{(I_d - I_i)^2}{1 + (\frac{I_d}{I_i})^2} \qquad (14)$$

lorsqu'on supprime les termes constants de l'équation (13).
Il en résulte de meilleures valeurs de (a) et (b) dans l'équation (12) et une valeur améliorée du potentiel de demi-vague.

Après avoir obtenu cette meilleure valeur du potentiel de demi-vague, Momoki et ses collaborateurs proposent deux méthodes d'application de la méthode des moindres carrés aux résultats polarographiques : une méthode de Gauss classique et déjà utilisée en potentiométrie et une méthode plus appropriée dite : "Méthode du poids de $\frac{1}{F_o^2}$ ".

Pour appliquer la méthode de Gauss, les auteurs réécrivent l'équation (9) sous la forme :

$$\text{Log} \left[1 + \sum_{j=1}^{N} C_i^j \beta_j \right] = \text{Log } F_{o_i} \qquad (i = 1,2,\ldots, M) \qquad (15)$$

ce qui signifie qu'il y a N constantes successives et M séries de mesures réalisées pour M différentes concentrations en ligand.
Pour linéariser cette équation, on y remplace les β_j inconnus par une valeur approximative βo_j telle que

$$\beta_j = \beta o_j - \delta \beta_j \qquad (16)$$

et on développe en série de Taylor dont on néglige les termes élevés pour les petits β_j d'où :

$$\text{Log} \left[1 + \sum_{j=1}^{N} C_i^j . \beta o_j \right] - \frac{C_i . \delta \beta_1 + C_i^2 . \delta \beta_2 + .. \; C_i^N . \delta \beta_N}{1 + \sum_{j=1}^{N} C_i^j . \beta_o} = \text{Log } Fo_i = G_i \qquad (17)$$

L'équation (17) est linéaire par rapport à $\delta \beta_j$ et les M équations linéaires peuvent servir d'équations expérimentales pour appliquer la méthode des moindres car-

rés puisque G_i peut être calculé par :

$$G_i = \text{Log } F_{o_i} = \frac{nF}{RT}\left((E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_{ci}\right) + \text{Log } \frac{Is}{Ic} \qquad (18)$$

On peut penser que C_i est une grandeur non aléatoire tandis que G_i est aléatoire avec une précision uniforme, celle des mesures de potentiel.
On calcule les valeurs les plus probables des nouveaux paramètres $\delta \beta_j$ d'où un nouveau $\beta'oj$ plus proche de la valeur réelle β_j que βo_j.
On procéde par approximations successives jusqu'à ce que la condition de convergence :

$$\frac{\delta \beta_j}{\delta \beta oj} < 10^{-5} \quad \text{pour } j = 1,2,\ldots, N, \text{ soit vérifiée.}$$

La variance de β_j est égale à celle de $\delta \beta_j$. On peut donc la déterminer, la matrice de la variance étant égale à l'inverse du coefficient matriciel des équations normales.
Cette méthode simple, applicable à tout système, devient difficile d'emploi si l'on a aucun moyen d'apprécier la valeur initiale de βo_j car elle demande alors un grand nombre d'étapes et du temps. D'où l'intérêt d'un second procédé de calcul.

La méthode du poids de $\frac{1}{F_o^2}$ propose d'estimer les poids des F_{o_i} d'après les résultats expérimentaux.
Si l'on écrit

$$F_{o_i} = e^{\left[\frac{nF}{RT}\,\Delta E_{\frac{1}{2}_i} + \text{Log } \frac{Is}{Ic}\right]} \qquad (19)$$

$$\text{avec } (\Delta E_{\frac{1}{2}})_i = (E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_{ci},$$

les variances des potentiels sont liées par la relation :

$$\sigma^2_{E_{\frac{1}{2}_s}} + \sigma^2_{E_{\frac{1}{2}_{ci}}} = \sigma^2_{E_{\frac{1}{2}_i}} \quad (\equiv 2\sigma^2_{E_{\frac{1}{2}}}) \qquad (20)$$

En appliquant la loi de propagation des erreurs à l'équation (19) on obtient :

$$\sigma^2_{F_{o_i}} \simeq \left(\frac{\delta F_{o_i}}{\delta \Delta E_{\frac{1}{2}_i}}\right)^2 \cdot \sigma^2_{E_{\frac{1}{2}_i}} = F_{o_i}^2 \cdot \sigma^2_{\Delta E_{\frac{1}{2}_i}} \equiv \frac{1}{W_i} \qquad (21)$$

On néglige, comme dans la méthode de Gauss, la variance du terme logarithmique de l'équation (19)

On obtient finalement un ensemble d'équations expérimentales appropriées, de poids 1, en multipliant l'équation :

$$1 + C_i \beta_1 + C_i^2 \beta_2 + \ldots = F_{o_i}$$

par $(W_i)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{F_{o_i}}$

d'où : $$\frac{1}{F_{o_i}} + \frac{C_i}{F_{o_i}} \beta_1 + \frac{C_i^2}{F_{o_i}} \beta_2 + \ldots = 1 \qquad (22)$$

3) Méthode de calcul utilisée au cours de notre étude

Ne disposant que d'un très petit nombre d'informations concernant le nombre de complexes présents dans les solutions et à fortiori sur les constantes de formation de ces complexes, il nous a semblé préférable d'appliquer la méthode des poids de $\frac{1}{F_o^2}$ de Momoki, Sato et Ogawa plutôt que la méthode de Gauss.

Nous avons donc déterminé les F_{o_i} valeurs correspondant aux C_i concentrations en polyol choisies à partir des i équations expérimentales qui décrivent les trois matrices suivantes :

A, matrice carrée, $\begin{bmatrix} C_1 & C_1^2 & \cdots & C_1^i \\ C_2 & C_2^2 & & C_2^i \\ \vdots & & & \\ C_i & C_i^2 & & C_i^i \end{bmatrix}$

$BETA_i$ et $DIFF_i$, matrices linéaires dans lesquelles $DIFF_i$ est définie par :

$$DIFF_i = F_{o_i} - 1$$

Pour calculer BETA, il suffit alors d'écrire $BETA = DIFF \times A^{-1}$

Les différents calculs ont été effectués automatiquement par utilisation des programmes VIVI 1 et BETAN (Annexe III).

B) RECHERCHE DES ELEMENTS NECESSAIRES AU CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES ESPECES

Avant d'entreprendre le calcul des constantes de stabilité par application de la méthode des poids, décrite par Momoki, Sato et Ogawa, à l'équation générale (9) établie par De FORD et HUME, il est nécessaire de rechercher si les conditions que ces méthodes imposent sont bien respectées dans le cas présent. Nous examinerons donc si l'électroréduction du titane est une réaction qui se produit réversiblement à l'électrode à gouttes de mercure et déterminerons des valeurs plus exactes du potentiel de demi-vague, les autres conditions nous semblant vérifiées expérimentalement (concentration en ligand bien supérieure à celle du métal, sel de fond en excès suffisant).

Etant donné que le potentiel de demi-vague évolue avec la concentration en titane, nous pouvons nous attendre, d'après MEITES, à ce que le processus de la réaction ne soit pas réversible, ce que nous constaterons effectivement. Nous verrons donc comment pallier à cet inconvénient.

1) La réversibilité de la réaction ou, ce qui va de pair, la rapidité du système chimique, (non influence de la vitesse de réaction d'échange d'électrons sur le processus de diffusion d'après DELAHAY [94]), peut être appréciée lorsqu'on fait "l'analyse logarithmique" de la vague polarographique : pour une réaction réversible - ou un système rapide - la courbe $E = f(\log \frac{i}{i_d - i})$ est une droite de pente $\frac{0,059}{n}$ volt ; pour une réaction irréversible - ou un système lent - on introduit dans l'expression de la pente le "coefficient de transfert" α ; elle s'écrit alors $\frac{0,059}{\alpha n}$ avec, naturellement $\alpha < 1$; la comparaison des pentes théorique et expérimentale permet d'apprécier le degré d'irréversibilité de l'électroréduction.

Il devient donc nécessaire de connaître le nombre d'électrons qui interviennent dans la réaction. Les électrolyses à potentiel contrôlé de quelques solutions (annexe II) prouvent qu'il intervient 1 électron dans la réaction

La valeur théorique de la pente à considérer pour l'analyse logarithmique est donc égale à 0,059 volt.

L'analyse logarithmique systématique de toutes les courbes intensité-potentiel a été effectuée à l'aide d'un programme de calcul automatique "FLORE" (annexe III), qui consiste à appliquer la méthode des moindres carrés à la droite $E = f(\log \frac{i}{i_d - i})$ et nous donne simultanément la meilleure valeur du potentiel de demi-vague, la valeur moyenne du coefficient de transfert α et ses valeurs limites.

De fait, toutes les relations étudiées au chapître précédent l'ont été avec les valeurs des $E_{\frac{1}{2}}$ obtenues après ce calcul automatique.

Nous avons constaté en premier lieu que le coefficient de transfert α n' a pas une valeur uniforme pour toutes les séries étudiées et devons donc examiner maintenant comment il évolue à travers ces séries.

2) Evolution du coefficient de transfert α avec les différents facteurs expérimentaux.

Quelque soit le polyol, pour une concentration donnée de celui-ci, le coefficient de transfert diminue linéairement quand la concentration en titane augmente.

Cette relation nous a été fort utile pour déterminer, en procédant à un calcul inverse à partir de la valeur de α lue sur la droite $\alpha = f(C_T)$ (programme EROLF, annexe III), quelques valeurs de l'intensité du courant de diffusion difficiles à apprécier sur les polarogrammes ou aberrantes dans leur série.

Aux pH inférieurs à 2,50 :

Nous donnons, à titre d'exemple, figure 16, les valeurs de α calculées en milieu glycolique à pH = 1,40 L'évolution de α dans l'ensemble des séries est résumée au tableau XVIII.

En ce qui concerne l'influence des polyols : α décroît avec une augmentation de la concentration en mannitol et si les concentrations en éthylène-glycol et glycérol sont respectivement inférieures à 1 ml % et 1 g % α réaugmente ensuite dans ces deux milieux.

La relation entre α et le pH n'est pas simple.

La présence d'un nombre plus grand de fonctions OH diminue la réversibilité

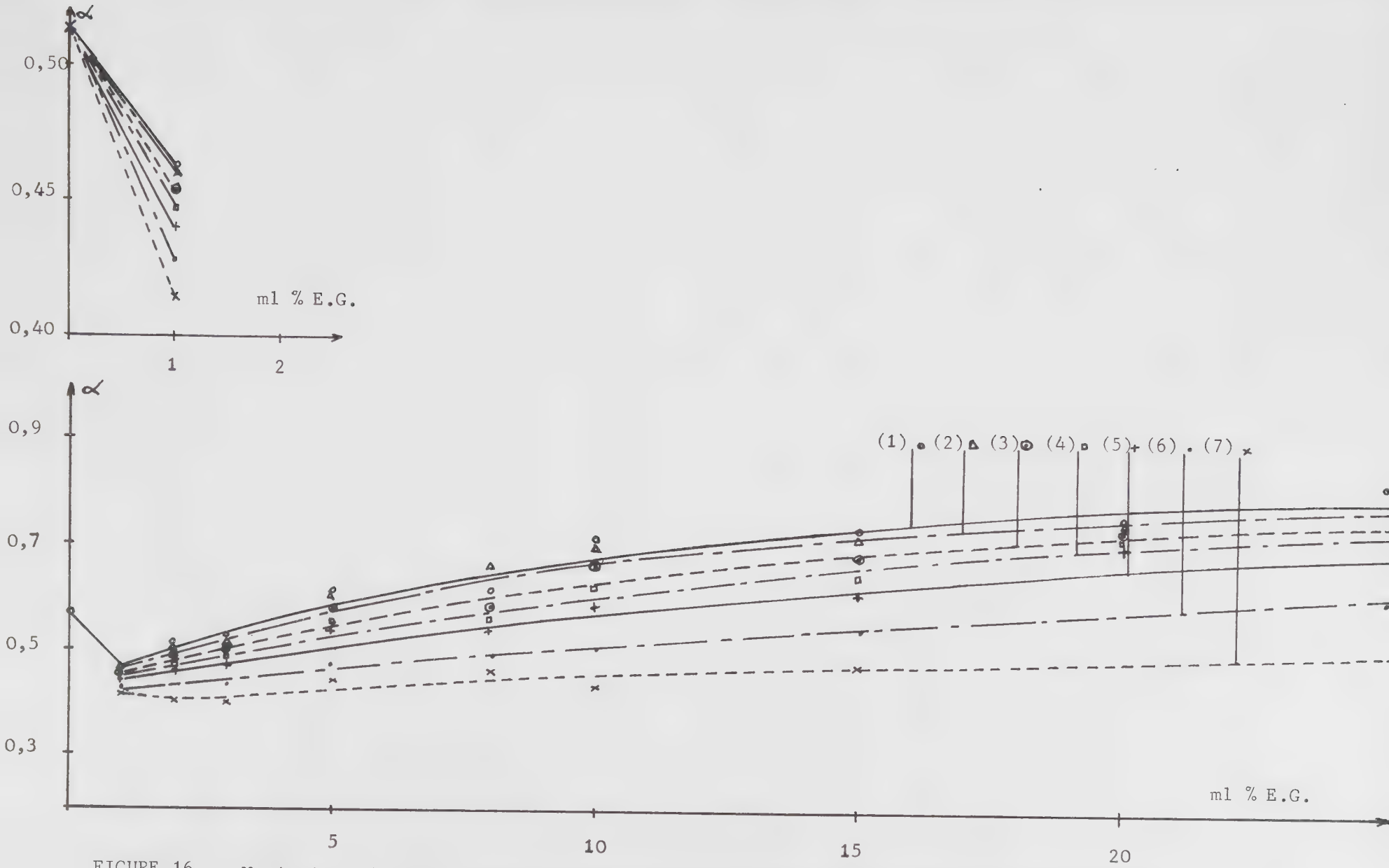


FIGURE 16 : Variations du coefficient de transfert α en fonction des concentrations en éthylène-glycol des solutions, à pH = 1,40 avec $C_T \times 10^4$ M./l. égale à : (1) 0,46, (2) 0,92, (3) 1,84, (4) 2,76, (5) 3,68, (6) 5,52, (7)7,36.

pH	α_o	Sens de variation de α quand la concentration polyol croît	α max.	α min.
ETHYLENE-GLYCOL				
1,00	vers 0,60	augmente même si $C_T = 9,2 \times 10^{-4}$	0,75 $C_T \leq 3,7 \times 10^{-4}$	0,66 $C_T \geq 5,5 \times 10^{-4}$
1,40	0,57	augmente quelle que soit C_T	0,80 $C_T = 0,5 \times 10^{-4}$	0;50 $C_T = 7,4 \times 10^{-4}$
1,75	varie entre 0,65 et 0,46	augmente quelle que soit C_T pourvu que E.G. > 2 % si $C_T \geq 5,5 \times 10^{-4}$	0,85 $C_T \leq 0,9 \times 10^{-4}$	0,43 $C_T = 7,4 \times 10^{-4}$
2,05	vers 0,61	augmente si $C_T \leq 5,5 \times 10^{-4}$ diminue si $C_T > 5,5 \times 10^{-4}$	0,95 $C_T \leq 0,9 \times 10^{-4}$	0,39 $C_T = 7,4 \times 10^{-4}$
2,50	vers 0,65	augmente si $C_T < 5,5 \times 10^{-4}$ diminue si $C_T \geq 5,5 \times 10^{-4}$	0,85 $C_T = 0,5 \times 10^{-4}$	0,19 $C_T = 7,4 \times 10^{-4}$
GLYCEROL			Si P(G.) = 25 g %	
1,40		α augmente très légèrement si 25 g %	α = 0,58 avec $C_T = 1,86 \times 10^{-4}$ α = 0,53 " 3,74 " α = 0,42 " 5,57 " α = 0,39 " 7,4 "	
1,40	0,48	α n' augmente plus que très légèrement si P(G.) > 5 g %	α = 0,41 avec $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$	
1,65	0,48		α = 0,43 "	
1,85			α = 0,44 "	
2,20	0,55		α = 0,49 "	
MANNITOL			avec 5×10^{-1} M./1.	
1,40		α diminue très légèrement	α = 0,49 avec $C_T = 3,74 \times 10^{-4}$ α = 0,40 $C_T = 5,57 \times 10^{-4}$	

TABLEAU XVIII: Evolution du coefficient de transfert α, avec les différents facteurs expérimentaux, aux pH acides.

Aux pH supérieurs à 2,50 :

Si l'on en juge par la figure (17) α dépend simultanément de la quantité de polyol et du pH sauf à pH = 9,35 où il prend une valeur constante égale à 0,56 quelle que soit la concentration en glycérol.
Pour obtenir un système plus rapide, nous avons alors intérêt, si le pH est inférieur à 9,3, à utiliser une forte concentration en polyol et, inversement, si le pH est supérieur à 9,3, une faible quantité de polyol.
La réversibilité est pratiquement atteinte pour 6 g % de mannitol à pH = 8,30 tandis que α ne vaut que 0,64 au même pH, en présence de 15 g % de glycérol : une plus grande condensation du polyol augmente donc la rapidité du système.

En résumé, exception faite pour la relation $\alpha = k\ (C_T)$, nous ne disposons pas d'un système de relations simples entre le coefficient de transfert et les différents résultats expérimentaux. Pour obtenir un système rapide, l'éthylène-glycol convient aux pH inférieurs à 2,50 tandis que le mannitol est préférable aux pH basiques.
Nous étudierons donc le recul de l'hydrolyse du titane en milieu glycolique seulement.
Avant de procéder au calcul des constantes, il sera nécessaire de modifier la fonction Fo pour tenir compte de l'irréversibilité de l'électroréduction.

3)Adaptation de l'expression de la fonction Fo à cette étude

SOUCHAY et FAUCHERRE [97] ont mis l'accent sur les erreurs d'interprétation commises lorsqu'on néglige de faire intervenir l'irréversibilité des réactions dans l'examen des résultats polarographiques.
VERDIER et PIRO [90] conseillent dans le cas où les réductions des ions métalliques libre ou complexé sont irréversibles de remplacer respectivement :

$E^{\frac{1}{2}}{}_s$ par $\alpha_s \times (E^{\frac{1}{2}}{}_s - E^{\frac{1}{2}}{}_a)$

$E^{\frac{1}{2}}{}_c$ par $\alpha_c \times (E^{\frac{1}{2}}{}_a - E^{\frac{1}{2}}{}_c)$

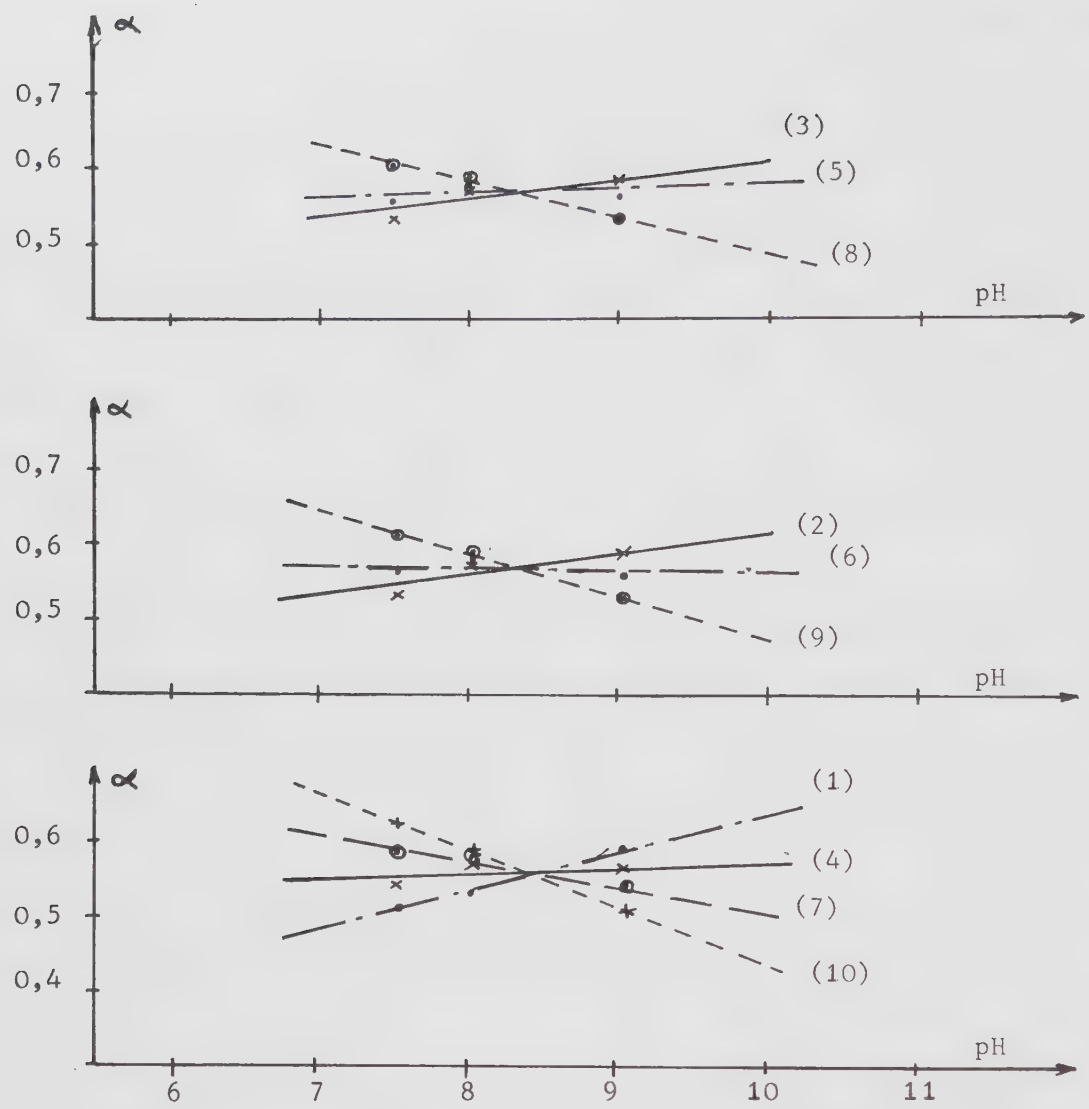


FIGURE 17 : Evolution du coefficient de transfert α aux différents pH basiques pour des solutions dont les concentrations en glycérol sont égales à : (1) : 0,5 g % - (2): 1,0 g % - (3) : 2,5 g % - (4) : 5 g % - (5) : 6 g % - (6) : 7 g % - (7) : 10 g % - (8) 12 g % - (9) 13 g % - (10) : 15 g %.

expressions dans lesquelles $E^{\frac{1}{2}}_a$ est le potentiel pour lequel α_s devient α_c. Dans un travail récent [98] PIRO souligne que la dépendance entre α et le potentiel existe de façon très générale mais que la variation observée passe souvent inaperçue du fait qu'elle est souvent comprise dans les limites de la précision expérimentale.

Le tracé du réseau des courbes $\alpha = f(E^{\frac{1}{2}})$ permet de déterminer $E^{\frac{1}{2}}_a$. Ces courbes présentent l'allure indiquée, à titre d'exemple, figure 18, mais peuvent être plus ou moins aplaties lorsque les variations de α sont plus ou moins grandes d'où une erreur variable sur la valeur utile de $E^{\frac{1}{2}}_a$.

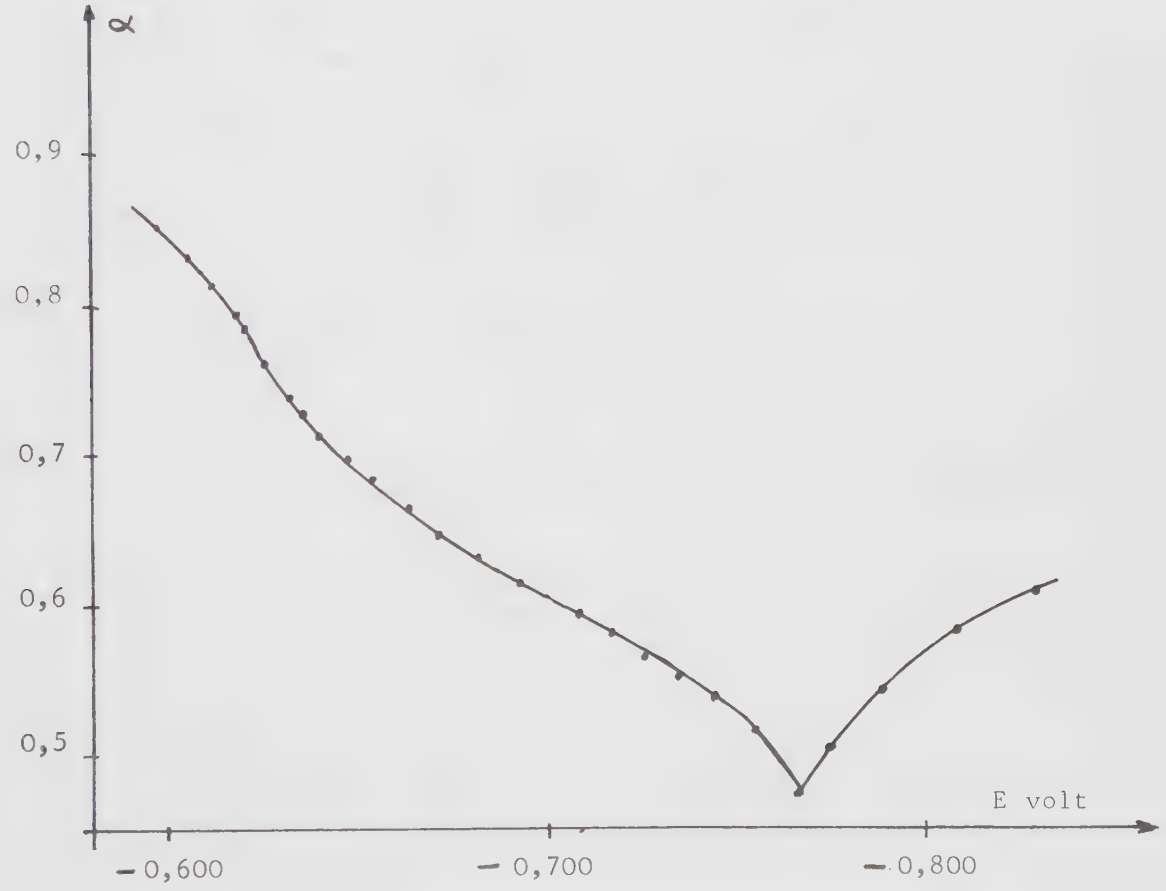


FIGURE 18 : Evolution du coefficient de transfert α en fonction du potentiel à pH = 1,75, avec $C_T = 0,46.10^{-4}$ M./l. en milieu glycolique.

Il en résulte une première expression corrigée de Fo :

$$Fo = \exp\left(\frac{nF}{RT}\left(\alpha_s\left(E^{\frac{1}{2}}_s - E^{\frac{1}{2}}_a\right) - \alpha_c\left(E^{\frac{1}{2}}_a - E^{\frac{1}{2}}_c\right)\right) + \log\frac{Id_s}{Id_c}\right)$$

soit :

$$Fo = \exp\left(\frac{nF}{RT}(DIFS - DIFC) + \log\frac{Id_s}{Id_c}\right)$$

VERDIER et PIRO prévoient par ailleurs une correction supplémentaire de Fo tenant compte des différences entre les coefficients de diffusion des ions métalliques libre ou complexé.
Bien que les valeurs des coefficients de diffusion calculées d'après celles des constantes de diffusion varient peu :
ils sont respectivement égaux à (1,95, 1,11, 1,55, 1,07) x 10^{-6} en absence de polyol et présence éthylène-glycol, glycérol ou mannitol à pH = 1,40, il nous a semblé préférable de corriger comme suit l'expression de $E^{\frac{1}{2}}_c$, qui devient :

$$E^{\frac{1}{2}}_{c\ corr.} = E^{\frac{1}{2}}_c - \frac{nF}{RT}\log\frac{Id_s}{Id_c}$$

d'où :

$$Fo = \exp\left(\frac{nF}{RT}(DIFS - DIFC) - \alpha_c \times \log\frac{Id_s}{Id_c} + \log\frac{Id_s}{Id_c}\right)$$

d'où l'expression finale de Fo :

$$Fo = \exp\left(\frac{nF}{RT}(DIFS - DIFC) + (1-\alpha_c)\log\frac{Id_s}{Id_c}\right)$$

Nous verrons s'il y a lieu de maintenir cette correction relative aux coefficients de diffusion de même que nous essaierons d'apprécier si l'erreur commise dans l'évaluation de $(E^{\frac{1}{2}}_a)$ est importante pour la suite du calcul.

C) RESULTATS OBTENUS AUX pH INFERIEURS A 2,50

Comme nous pouvions le prévoir d'après les résultats relatifs à l'évolution de la rapidité du système chimique en fonction des divers facteurs expérimentaux, le calcul des constantes de stabilité des espèces n'aboutit à des résultats qui ne sont vraiment explicites qu'en milieu glycolique, milieu pour lequel la quasi-réversibilité de la réaction peut être atteinte.

Les valeurs numériques des constantes de stabilité sont reportées aux tableaux (XIX, XX, XXI, $XXII_a$, $XXII_b$) pour le milieu glycolique et aux tableaux (XXIII, XXIV et XXV) pour les solutions contenant du glycérol ou du mannitol.

Nous avons retenu comme valeurs utiles des constantes, les valeurs positives qui résultent du calcul matriciel.

Pour effectuer ce calcul, la matrice carrée A comportait 8 lignes et colonnes, ce chiffre 8 correspondant à la coordinence maximum du titane. Nous avons naturellement fait intervenir des groupes différents de 8 équations expérimentales de façon à balayer toute la gamme de concentrations en polyol étudiée.

Cette méthode de calcul présente l'avantage de nous donner immédiatement le nombre d'espèces présentes dans les solutions pour les concentrations en polyol considérées. Le programme VIVI 1 nous conduit toutefois aux valeurs des fonctions F_1 définies par $F_1 = \frac{Fo-1}{[ligand]}$. La courbe qui représente les variations de F_1 en fonction des variations de la concentration en ligand, dont on donne un exemple figure 19 est constituée, dans sa partie significative, de plusieurs fragments rectilignes. Ceci indique la présence simultanée d'au moins trois complexes dans les solutions. Nous n'avons pas développé cette étude graphique puisqu'elle est moins directe que la méthode de calcul sans oublier l'imprécision inévitable avec laquelle elle donne les valeurs numériques des constantes.

Des essais préalables ont montré que :

- l'imprécision introduite en lisant (E^{1}_{2a}) ne produit qu'une variation négligeable des valeurs finales des constantes. Nous n'avons donc pas

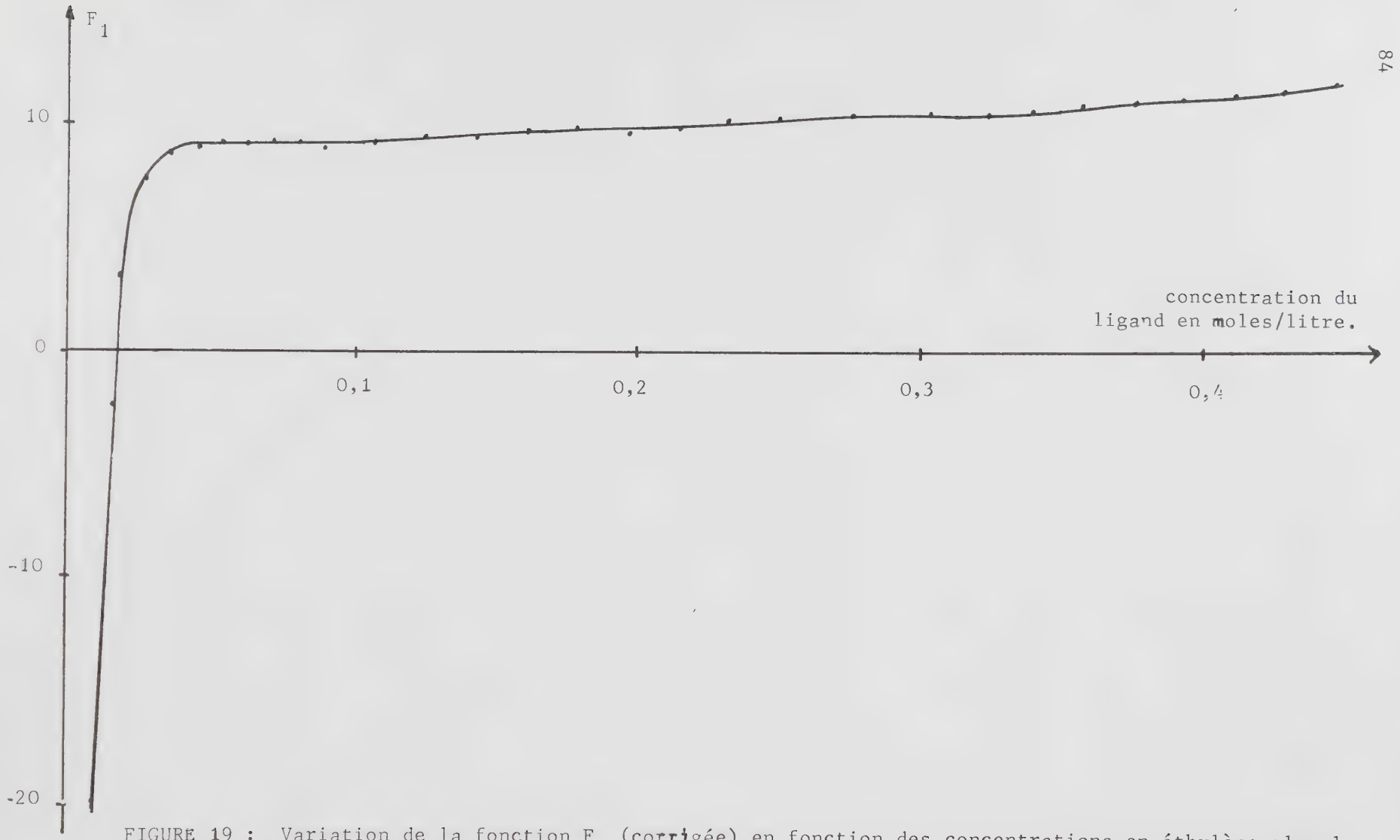


FIGURE 19 : Variation de la fonction F_1 (corrigée) en fonction des concentrations en éthylène-glycol à pH = 1,40, en présence de $5,5 \times 10^{-4}$ mole par litre de titane.

tenu compte de ce facteur dans les calculs effectués sur l'ensemble des séries.

- par contre, la correction relative aux coefficients de diffusion n'est plus négligeable dès que la concentration en polyol devient notable : nous donnons, à titre d'exemple, les valeurs corrigées et non corrigées pour les gammes de concentrations limites en éthylène-glycol. Les autres tableaux de résultats ne comportent que les valeurs numériques obtenues en tenant compte de cette correction.

L'ensemble des valeurs numériques obtenues montre :

- que pour des concentrations en éthylène-glycol inférieures à 5.10^{-2} mole par litre, il existe simultanément trois complexes dans les solutions quels que soient leurs concentrations en titane et leur pH.

- que pour des concentrations en éthylène-glycol comprises entre 5.10^{-2} et 5.10^{-1} mole par litre, il existe simultanément trois, quatre ou cinq espèces dont trois seulement sont prédominantes. Ceci indique l'existence d'espèces intermédiaires peu stables et probablement mixtes si l'on se reporte aux figures 15a - 15b.

Du fait que les corrections relatives aux coefficients de diffusion sont négligeables pour les concentrations en éthylène-glycol inférieures à 5.10^{-2} mole par litre, nous pouvons penser qu'à ces concentrations en polyol, la complexation n'est pas encore intervenue puisque, par ailleurs, le ligand ne se trouve pas en excès suffisant par rapport au titane.

Les trois espèces qui existent alors en solution sont les espèces hydroxylées du titane : $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$.

Les constantes de stabilité de ces espèces sont respectivement égales à : $9,3.10^{13}$, $1,7.10^{11}$ et $1,7.10^{7}$, si l'on prend la moyenne des différentes valeurs obtenues par le calcul.

Les valeurs numériques diminuent quand le nombre d'hydroxydes liés au titane augmente ; ceci correspondrait au fait que $Ti(OH)^{3+}$ est l'espèce la plus stable en milieu acide.

- qu'en présence de glycérol ou de mannitol les valeurs numériques sont plus faibles qu'en milieu glycolique. Les gammes de concentrations en polyol étudiées sont plus élevées, ce qui explique que nous n'aboutissions pas à des valeurs identiques, les espèces hydroxylées n'existant plus en solution. Le nombre d'espèces présentes simultanément dans les solutions augmente quand la concentration en polyol augmente.

Dans tous les cas, le calcul ne fait probablement pas apparaître une espèce supplémentaire, $Ti(OH)_4$ correspondant au terme final de l'hydrolyse. $Ti(OH)_4$ est présente sous forme soit colloïdale soit solide et ne participe par conséquent pas à l'électroréduction. Nous examinerons au prochain paragraphe comment le titane se trouve réparti entre toutes les espèces hydroxylées susceptibles d'exister dans les solutions acides.

$C_T \times 10^4$	$\beta_{a1} \times 10^{-7}$	$\beta_{a2} \times 10^{-11}$	$\beta_{a3} \times 10^{-13}$	$\beta_{b1} \times 10^{-7}$	$\beta_{b2} \times 10^{-11}$	$\beta_{b3} \times 10^{-13}$
pH = 1,00						
0,92	1,6	1,6	8,8	1,6	1,6	8,8
1,84	1,5	1,5	8,9	1,5	1,5	8,8
2,76	1,7	1,5	7,8	1,8	1,7	9,3
3,68	0,73	0,73	4,0	0,75	0,76	4,2
5,52	1,5	1,5	8,5	1,5	1,5	8,4
pH = 1,40						
0,46	1,0	1,0	5,5	1,0	1,0	5,5
0,92	1,3	1,3	7,0	1,3	1,3	7,0
1,84	1,2	1,2	7,1	1,2	1,2	7,0
3,68	1,3	1,4	8,5	1,3	1,4	8,4
5,52	1,2	1,2	7,0	1,2	1,2	6,9
7,36			5,5			
pH = 1,75						
0,46	1,7	1,8	10,0	1,7	1,8	10,0
0,92	1,8	1,8	10,0	1,8	1,8	10,0
1,84	1,8	1,7	9,7	1,8	1,8	9,8
2,76	1,7	1,7	9,6	1,7	1,7	9,7
3,68	1,4	1,4	8,1	1,4	1,4	8,1
pH = 2,05						
0,46	1,4	1,4	7,6	1,4	1,4	7,6
0,92	1,5	1,5	8,1	1,5	1,5	8,4
1,84	1,8	1,8	10,0	1,7	1,8	10,0
2,76	1,8	1,8	10,0	1,7	1,7	9,6
5,52	1,4	1,4	8,C	1,3	1,3	7,6
7,36	1,2	1,2	7,0	1,2	1,2	6,7
pH = 2,50						
0,46	2,5	2,5	14,0	2,5	2,5	14,0
0,92	2,2	2,4	13,0	1,9	1,9	10,0
1,84	0,7	0,7	4,0	0,73	0,77	4,3
2,76	2,1	2,1	11,0	2,1	2,1	11,0
3,68	2,7	2,7	15,0	2,6	2,6	14,0
5,52	2,4	2,5	14,0	2,3	2,3	13,0
7,36	2,5	2,6	14,0	2,3	2,3	13,0

TABLEAU XIX : Valeurs numériques des constantes de stabilité obtenues en milieu glycolique. Les concentrations en glycol sont inférieures à 5.10^{-2} mole/litre. β_b correspond à la valeur calculée en tenant compte des corrections relatives aux coefficients de diffusion tandis que celles-ci n'interviennent pas dans la détermination de β_a.

$C_T \times 10^4$	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
pH = 1,00					
0,92	$2,8.10^{5}$	$1,4.10^{8}$	$4,8.10^{9}$		
1,84	$1,1.10^{-4}$	$2,6.10^{1}$	$8,7.10^{6}$	$1,0.10^{9}$	$7,0.10^{9}$
2,76	$4,6.10^{5}$	$2,4.10^{8}$	$8,1.10^{9}$		
3,68	$2,1.10^{1}$	$7,8.10^{4}$	$4,1.10^{7}$	$1,2.10^{9}$	
5,52	$6,7.10^{3}$	$1,0.10^{1}$	$4,9.10^{8}$	$5,7.10^{10}$	$3,7.10^{11}$
pH = 1,40					
0,46	$2,1.10^{2}$	$5,7.10^{-1}$	$1,5.10^{7}$	$2,0.10^{9}$	$1,4.10^{10}$
0,92	$2,8.10^{2}$	$3,4.10^{-1}$	$2,0.10^{7}$	$2,3.10^{9}$	$1,5.10^{10}$
1,84	$4,9.10^{2}$	1,5	$4,2.10^{7}$	$5,5.10^{9}$	$3,8.10^{10}$
3,68	$8,5.10^{3}$	$2,6.10^{1}$	$7,7.10^{8}$	$9;9.10^{10}$	$6,9.10^{11}$
5,52	$9,0.10^{1}$	$2,7.10^{-1}$	$6,8.10^{6}$	$9,1.10^{8}$	$6,5.10^{9}$
7,36		$1,1.10^{-4}$	$9,5.10^{4}$	$3,6.10^{7}$	$8,7.10^{8}$
pH = 1,75					
0,46	$1,0.10^{6}$	$5,8.10^{8}$	$1,9.10^{10}$		
0,92	$2,7.10^{6}$	$1,4.10^{9}$	$4,7.10^{10}$		
1,84	$1,0.10^{7}$	$5,8.10^{9}$	$1,9.10^{11}$		
2,76	$1,0.10^{6}$	$6,0.10^{8}$	$2,0.10^{10}$		
3,68	$1,5.10^{6}$	$7,4.10^{8}$	$2,2.10^{10}$		
5,52	$1,1.10^{3}$	1,2	$8,3.10^{7}$	$9,5.10^{9}$	$6,0.10^{10}$
pH = 2,05					
0,46	$7,2.10^{2}$	1,8	$6,1.10^{7}$	$7,6.10^{9}$	$5,2.10^{10}$
0,92	$2,3.10^{6}$	$1,2.10^{9}$	$4,0.10^{10}$		
1,84	$2,4.10^{2}$	$6,0.10^{-1}$	$2,0.10^{7}$	$2,5.10^{9}$	$1,7.10^{10}$
2,76	$7,8.10^{5}$	$4,2.10^{8}$	$1,4.10^{10}$		
5,52	$2,1.10^{2}$	$4,9.10^{-1}$	$1,7.10^{7}$	$2,2.10^{9}$	$1,5.10^{10}$
7,36	$5,6.10^{5}$	$2,9.10^{8}$	$9,5.10^{9}$		
pH = 2,50					
0,46	$5,6.10^{5}$	$2,8.10^{8}$	$9,0.10^{9}$		
0,92	$4,1.10^{2}$	$2,3.10^{8}$	$8,0.10^{9}$		
1,84	$3,6.10^{2}$	$8,9.10^{-1}$	$3,2.10^{7}$	$4,0.10^{9}$	$2,7.10^{10}$
2,76	$1,9.10^{1}$	$3,2.10^{-1}$	$1,4.10^{6}$	$1,8.10^{9}$	$1,2.10^{10}$
3,68	$3,2.10^{5}$	$1,7.10^{-1}$	$6,3.10^{9}$	$7,9.10^{8}$	$5,4.10^{9}$
5,52	$1,2.10^{4}$	$5,6.10^{7}$	$1,6.10^{8}$		
7,36	$4,5.10^{4}$	$2,1.10^{7}$	$7,2.10^{8}$		

TABLEAU XX : Valeurs numériques des constantes de stabilité obtenues en milieu glycolique. Les concentrations en éthylène-glycol sont comprises entre 0,06 et 0,16 mole par litre.

$C_T \times 10^4$	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
pH = 1,00					
0,92	$1,2.10^3$	$9,0.10^{-2}$	$7,3.10^6$	$1,6.10^8$	$2,1.10^8$
1,84	$3,2.10^3$	$1,7.10^{-1}$	$1,9.10^7$	$4,3.10^8$	$5,6.10^8$
2,76	$2,9.10^3$	$1,4.10^{-1}$	$1,6.10^9$	$3,6.10^8$	$4,6.10^8$
3,68	$4,3.10^8$	$4,1.10^8$	$2,5.10^7$		
5,52	$6,8.10^2$	$3,6.10^6$	$7,5.10^7$	$9,0.10^7$	
pH = 1,40					
0,46	$1,2.10^4$	$5,9.10^{-1}$	$7,2.10^7$	$1,6.10^9$	$2,0.10^9$
0,92	$1,3.10^4$	$2,6.10^{-1}$	$9,0.10^6$	$2,2.10^9$	$3,1.10^8$
1,84	$2,5.10^4$	$9,3.10^{-1}$	$1,4.10^8$	$3,1.10^9$	$4,0.10^9$
3,68	$5,3.10^3$	$3,2.10^{-1}$	$3,1.10^7$	$6,9.10^8$	$8,9.10^8$
5,52	$1,0.10^6$	$1,0.10^8$	$3,1.10^8$		
7,36	$4,3.10^3$	$7,4.10^{-2}$	$6,5.10^7$	$4,9.10^8$	$6,0.10^8$
			$2,3.10^7$		
pH = 1,75					
0,46	$2,7.10^6$	$2,4.10^8$	$1,4.10^9$		
0,92	$1,6.10^6$	$1,4.10^8$	$8,6.10^8$		
1,84	$8,2.10^5$	$8,5.10^7$	$5,7.10^7$		
2,76	$8,7.10^3$	$4,7.10^{-1}$	$5,0.10^9$	$1,1.10^9$	$1,4.10^9$
3,68	$1,7.10^6$	$1,7.10^8$	$1,1.10^7$		
5,52	$2,5.10^{-1}$	$2,4.10^5$	$1,7.10^7$	$6,8.10^7$	
pH = 2,05					
0,46	$1,3.10^4$	1,0	$8,2.10^7$	$1,8.10^9$	$2,4.10^9$
0,92	$2,9.10^4$	2,4	$1,8.10^8$	$4,1.10^9$	$5,5.10^9$
1,84	$1,1.10^6$	$1,1.10^8$	$7,0.10^8$		
2,76	$2,9.10^{-2}$	$2,2.10^6$	$2,0.10^6$	$1,1.10^9$	
5,52	$1,4.10^5$	$1,0.10^{-1}$	$8,6.10^6$	$1,9.10^8$	$2,5.10^8$
7,36	$4,0.10^5$	$3,8.10^7$	$2,3.10^8$		
pH = 2,50					
0,46	$4,2.10^3$	$4,9.10^{-1}$	$2,9.10^7$	$7,0.10^8$	$9,7.10^8$
0,92	$2,0.10^6$	$1,9.10^8$	$1,1.10^9$		
1,84	$2,5.10^6$	$2,3.10^5$	$1,4.10^6$		
2,76	$3,4.10^{-2}$	$2,5.10^5$	$9,8.10^6$	$1,7.10^7$	
3,68	$1,7.10^4$	1,1	$1,0.10^8$	$2,3.10^9$	$3,1.10^9$
5,52	$6,5.10^3$	$6,1.10^5$	$4,2.10^6$		
7,36	$2,2.10^{-2}$	$3,7.10^{-3}$	$1,7.10^5$	$4,6.10^6$	$6,5.10^6$

TABLEAU XXI : Mêmes commentaires qu'au tableau XX. Les concentrations en éthylèneglycol sont comprises entre 0,18 et 0,30 mole par litre.

$C_T \times 10^4$	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
pH = 1,00					
0,92	$4,2.10^5$	6,7	$5,5.10^8$	$4,7.10^9$	$2,3.10^9$
1,84	$2,3.10^5$	4,6	$3,1.10^8$	$2,7.10^9$	$1,4.10^9$
2,76	$1,7.10^6$	$6,6.10^7$	$1,6.10^8$		
3,68	$4,4.10^6$	$1,7.10^8$	$4,5.10^8$		
5,52	$5,2.10^8$	$1,1.10^{10}$	$4,6.10^{10}$		
pH = 1,40					
0,46	$1,7.10^5$	3,3	$2,2.10^8$	$1,8.10^9$	$9,2.10^8$
0,92	$2,0.10^1$	$3,3.10^6$	$1,1.10^8$	$2,4.10^8$	
1,84	$1,0.10^7$	$3,6.10^8$	$8,6.10^8$		
3,68	$1,2.10^4$	$3,3.10^{-1}$	$1,6.10^7$	$1,4.10^8$	$7,3.10^7$
5,52	$7,7.10^3$	$8,5.10^6$	$6,3.10^7$	$2,6.10^7$	
7,36	$1,6.10^3$	$2,3.10^6$	$2,1.10^7$	$1,0.10^7$	
pH = 1,75					
0,46	$1,7.10^5$	1,4	$2,0.10^8$	$1,6.10^9$	$7,9.10^8$
0,92	$2,3.10^5$	4,1	$3,1.10^8$	$2,7.10^9$	$1,4.10^9$
1,84	$5,1.10^6$	$1,3.10^1$	$7,9.10^8$	$7,3.10^9$	$3,9.10^9$
2,76	$6,0.10^5$	$2,1.10^8$	$5,1.10^7$		
3,68	$7,4.10^5$	1,4	$9,9.10^9$	$8,4.10^8$	$4,2.10^8$
5,52	$1,4.10^5$	$2,0.10^8$	$1,7.10^9$	$9,0.10^8$	
pH = 2,05					
0,46	$4,7.10^7$	$1,6.10^9$	$4,0.10^9$		
0,92	$1,9.10^{-1}$	$4,8.10^6$	$1,4.10^8$	$2,7.10^8$	
1,84	$2,1.10^{-2}$	$1,5.10^5$	$9,4.10^6$	$1,1.10^7$	
2,76	$4,4.10^4$	$8,9.10^{-1}$	$6,1.10^7$	$5,3.10^8$	$2,7.10^8$
5,52	$9,5.10^{-3}$	$4,6.10^4$	$1,2.10^6$	$2,0.10^6$	
7,36	$2,4.10^4$	$8,1.10^{-1}$	$4,3.10^7$	$4,2.10^8$	$2,3.10^8$
pH = 2,50					
0,46	$8,0.10^{-1}$	$3,2.10^6$	$5,1.10^7$	$3,8.10^7$	
0,92	$1,4.10^4$	$2,4.10^{-1}$	$1,9.10^8$	$1,6.10^7$	$7,9.10^7$
1,84	$3,0.10^5$	$7,2.10^{-2}$	$3,8.10^6$	$3,2.10^7$	$1,6.10^7$
2,76	$4,6.10^5$	$1,4.10^7$	$2,9.10^7$		
3,68	$1,1.10^{-4}$	$3,6.10^6$	$7,4.10^6$		
5,52	$2,4.10^6$	$3,2.10^2$	$5,0.10^2$	$4,1.10^4$	$3,4.10^4$
7,36	$5,0.10^6$	$2,0.10^8$	$5,5.10^8$		

TABLEAU XXII a : Mêmes commentaires qu'au tableau XIX. Les concentrations en éthylène-glycol sont comprises entre 0,32 et 0,45 mole par litre.

$C_T \times 10^4$	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
pH = 1,00					
0,92	$1,6.10^5$	2,7	$2,2.10^8$	$1,8.10^9$	$9,4.10^8$
1,84	$1,0.10^6$	2,0	$1,4.10^8$	$1,2.10^9$	$6,3.10^8$
2,76	$1,0.10^6$	$4,0.10^7$	$9,9.10^7$		
3,68	$2,3.10^6$	$9,1.10^7$	$2,3.10^8$		
5,52	$2,1.10^8$	$7,8.10^9$	$1,8.10^{10}$		
pH = 1,40					
0,46	$4,0.10^6$	$1,3.10^8$	$2,9.10^8$		
0,92	$2,5.10^6$	$5,8.10^{-1}$	$3,4.10^7$	$2,9.10^8$	$1,5.10^8$
1,84	$3,1.10^6$	$1,1.10^8$	$2,8.10^8$		
3,68	$6,0.10^3$	$1,8.10^{-1}$	$8,3.10^6$	$7,2.10^7$	$3,7.10^7$
5,52	$1,1.10^3$	$5,3.10^5$	$5,0.10^7$		
7,36	$1,5.10^3$	$2,0.10^6$	$1,6.10^7$	$8,3.10^6$	
pH = 1,75					
0,46	$7,4.10^4$	1,0	$9,7.10^7$	$8,2.10^8$	$4,1.10^8$
0,92	$6,0.10^4$	1,1	$8,1.10^7$	$7,0.10^8$	$3,6.10^8$
1,84	$5,9.10^6$	1,9	$9,7.10^8$	$9,3.10^8$	$5,1.10^8$
2,76	$3,5.10^4$	$1,3.10^8$	$3,1.10^7$		
3,68	$4,9.10^4$	1,0	$6,8.10^7$	$5,8.10^8$	$3,0.10^8$
5,52	$7,1.10^4$	1,3	$9,7.10^7$	$8,4.10^8$	$4,3.10^8$
pH = 2,05					
0,46	$1,2.10^7$	$4,4.10^8$	$1,0.10^9$		
0,92	$3,5.10^6$	$1,1.10^8$	$2,6.10^8$		
1,84	$2,4.10^{-2}$	$1,7.10^5$	$8,6.10^6$	$1,1.10^7$	
2,76	$3,5.10^4$	$7,2.10^{-1}$	$4,8.10^7$	$4,2.10^8$	$2,1.10^8$
5,52	$2,0.10^5$	$6,2.10^6$	$1,2.10^7$		
7,36	$3,0.10^4$	1,0	$5,5.10^7$	$5,4.10^8$	$3,0.10^8$
pH = 2,50					
0,46	$5,9.10^3$	$3,9.10^{-1}$	$1,0.10^7$	$1,1.10^8$	$6,4.10^7$
0,92	$3,3.10^4$	$5,3.10^{-1}$	$4,3.10^7$	$3,6.10^8$	$1,8.10^8$
1,84	$1,2.10^5$	$2,9.10^{-1}$	$1,6.10^7$	$1,4.10^8$	$7,4.10^7$
2,76	$7,0.10^5$	$2,2.10^7$	$4,5.10^7$		
3,68	$3,2.10^5$	$1,0.10^4$	$2,1.10^5$		
5,52	$1,1.10^{-3}$	$1,2.10^8$	$3,7.10^8$	$7,2.10^5$	
7,36	$6,7.10^6$	$2,8.10^8$	$7,4.10^8$		

TABLEAU XXII b : Mêmes commentaires qu'au tableau XIX. Les concentrations en éthylène-glycol sont comprises entre 0,32 et 0,45 mole par litre.

pH		β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
			[GLYCEROL] < 0,22			
1,40	(B)	$1,2.10^5$	$4,1.10^7$	$8,6.10^8$		
	(C)	$1,1.10^6$	$4,0.10^7$	$8,4.10^9$		
1,65	(B)	$1,0.10^5$	$3,5.10^7$	$7,5.10^8$		
	(C)	$9,1.10^4$	$3,2.10^7$	$6,9.10^8$		
1,85	(B)	$1,0.10^5$	$3,7.10^7$	$8,2.10^8$		
2,20	(B)	$1,3.10^5$	$4,6.10^7$	$9,9.10^8$		
			0,24 < [GLYCEROL] < 0,49			
1,40	(B)	$1,0.10^4$	$4,7.10^5$	$1,3.10^6$		
	(C)	$1,1.10^4$	$4,8.10^5$	$1,3.10^6$		
1,65	(B)	$6,1.10^4$	$2,7.10^6$	$8,0.10^6$		
	(C)	$7,1.10^4$	$3,2.10^6$	$9,4.10^6$		
1,85		$3,0.10^6$	$1,0.10^8$	$4,0.10^8$		
2,20		$9,8.10^3$	$4,5.10^5$	$1,3.10^6$		
			0,54 < [GLYCEROL] < 1,30			
1,40	(B)	3,3	$4,0.10^{-2}$	$8,7.10^{-2}$	$1,5.10^3$	$1,4.10^2$
	(C)	4,5	$4,3.10^{-2}$	$9,2.10^{-2}$	$1,6.10^3$	$1,5.10^2$
1,65	(B)	$9,7.10^2$	$6,6.10^3$	$2,8.10^3$		
	(C)	$1,1.10^3$	$7,6.10^3$	$3,3.10^3$		
1,85	(B)	$1,4.10^1$	$1,8.10^3$	$2,8.10^3$	$2,3.10^2$	
2,20	(B)	$5,8.10^{-3}$	$1,8.10^1$	8,0	$1,4.10^2$	$1,8.10^1$

$1,40 < [GLYCEROL] < 2,17$

1,40	(A)	$1,1.10^{5}$	$1,8.10^{5}$		$1,9.10^{4}$	
	(B)	$9,7.10^{5}$	$1,6.10^{5}$		$1,7.10^{4}$	
	(C)	$1,0.10^{5}$	$1,6.10^{5}$		$1,8.10^{4}$	
1,65	(A)	$1,1.10^{5}$	$1,9.10^{5}$		$2,0.10^{4}$	
	(B)	$1,1.10^{5}$	$1,9.10^{5}$		$2,1.10^{4}$	
	(C)	$1,3.10^{5}$	$2,2.10^{5}$		$2,3.10^{4}$	
1,85	(A)	$1,5.10^{4}$	2,2	$2,1.10^{5}$	$8,4.10^{4}$	$1,9.10^{3}$
	(B)	$1,3.10^{4}$	1,9	$1,8.10^{5}$	$7,3.10^{4}$	$1,6.10^{3}$
2,20	(A)	$1,3.10^{3}$	$1,7.10^{-1}$	$1,8.10^{4}$	$7,1.10^{3}$	$1,6.10^{2}$
	(B)	$2,5.10^{3}$	$3,3.10^{-1}$	$3,3.10^{4}$	$1,3.10^{4}$	$3,0.10^{2}$

TABLEAU XXIII : Valeurs numériques des constantes de stabilité obtenues en milieu glycérique de pH variable. La concentration en titane des solutions est constante et égale à $5,5.10^{-4}$ mole par litre. Les concentrations en ligand-[glycérol]- sont données en mole par litre.

(A) : Aucune correction ;

(B) : On fait intervenir la correction relative aux coefficients de diffusion ;

(C) : On fait intervenir la correction relative au potentiel auxiliaire.

$C_T \times 10^4$ M./1.	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
		[GLYCEROL] < 0,22			
1,86	$1,3.10^5$	$4,6.10^7$	$9,8.10^8$		
3,74	$1,4.10^5$	$4,9.10^7$	$1,0.10^9$		
5,52	$1,2.10^5$				
		0,24 < [GLYCEROL] < 0,49			
1,86	$6,9.10^{-1}$	$1,8.10^4$	$1,8.10^5$	$9,4.10^4$	
3,74	$1,2.10^2$	$7,0.10^{-2}$	$3,7.10^6$	$5,0.10^6$	$3,9.10^6$
5,52	$1,0.10^4$	$4,7.10^5$	$1,3.10^7$		
7,42	$1,6.10^5$	$8,6.10^6$	$2,9.10^7$		
		0,54 < [GLYCEROL] < 1,30			
1,86	$1,7.10^2$	$1,0.10^3$	$4,3.10^2$		
3,74	$5,7.10^{-2}$	$4,0.10^2$	$1,3.10^3$	$1,8.10^2$	
5,52	3,3	$4,0.10^{-2}$	$8,7.10^2$	$1,5.10^3$	$1,4.10^2$
7,42	$4,1.10^3$	$3,2.10^4$	$1,5.10^4$		
		1,40 < [GLYCEROL] < 2,17			
1,86	$5,5.10^{-3}$	$7,7.10^{-1}$	$7,5.10^4$	$2,9.10^4$	
3,74	$6,3.10^{-3}$	$9,3.10^1$	$1,8.10^2$	$2,4.10^1$	$6,8.10^2$
5,52	$9,7.10^4$	$1.6.10^5$	$1,7.10^4$		
7,42	$3,8.10^3$	$6,6.10^3$	$7,6.10^3$		

TABLEAU XXIV : Mêmes commentaires qu'au tableau XXIII mais le pH des solutions est constant et égal à 1,40 tandis que la concentration en titane varie.

$C_T \times 10^4$ M./l.	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
		[MANNITOL] < 0,110			
3,74	$1,2.10^6$	$1,7.10^9$	$1,4.10^{11}$		
5,57	$1,2.10^6$	$1,7.10^9$	$1,4.10^{11}$		
		0,110 < [MANNITOL] < 0,220			
3,74	$1,9.10^1$	$1,5.10^{-2}$	$1,2.10^6$	$6,6.10^7$	$2,0.10^8$
5,57	$3,2.10^4$	$5,2.10^6$	$5,9.10^7$		
		0,220 < [MANNITOL] < 0,412			
3,74	$3,0.10^4$	$3,9.10^5$	$2,7.10^5$		
5,57	$1,6.10^{-3}$	$5,3.10^3$	$2,2.10^5$	$6,6.10^5$	
		0,359 < [MANNITOL] < 0,549			
3,74	$6,6.10^3$	$1,6.10^5$	$2,8.10^5$		
5,57	$8,6.10^3$	$2,0.10^5$	$3,1.10^5$		

TABLEAU XXV : Exemples de valeurs numériques des constantes de stabilité obtenues en présence de mannitol, à pH = 1,40.

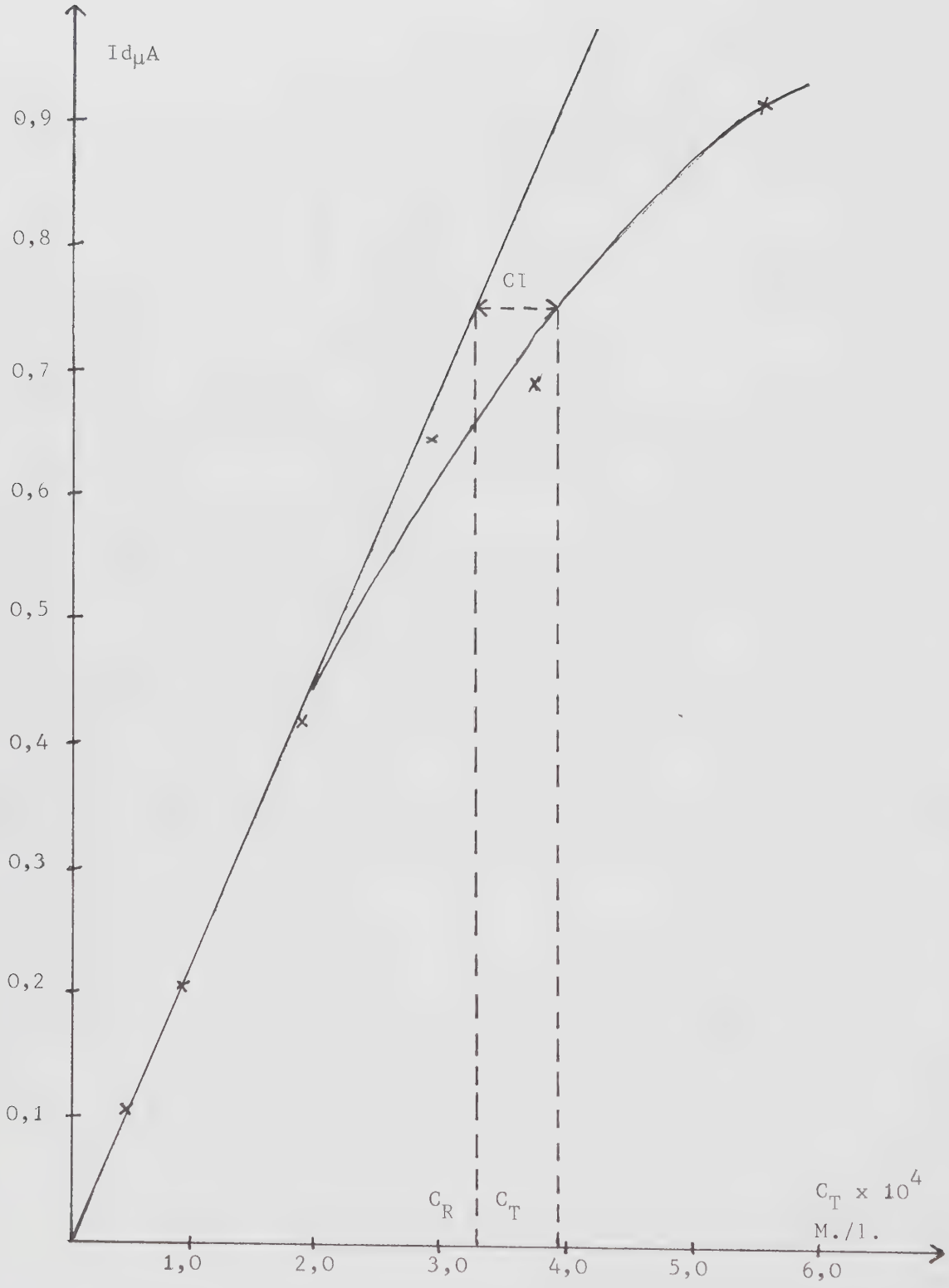


FIGURE 20 : Variations de l'intensité du courant de diffusion Id$_\mu$A en fonction des variations de la quantité totale de titane C_T en mole par litre, à pH = 1,75, en présence de 2% en volume d'éthylène-glycol.

D) DISTRIBUTION DES ESPECES HYDROXYLEES DU TITANE DANS LES SOLUTIONS ACIDES

Pour établir le diagramme de distribution des espèces hydroxylées du titane dans les solutions chlorhydriques de pH inférieur à 2,50, il est nécessaire, d'une part, de calculer les quantités de $Ti(OH)_4$ ne participant pas à l'électroréduction et d'autre part, de voir comment les espèces réductibles $Ti(OH)^{3+}$ $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$ mises en évidence par polarographie sont réparties.

Nous avons admis, puisque la loi d'Ilkovic n'est vérifiée que pour les points situés sur le palier des courbes $Id_\mu A = f$ (quantité de polyol), que tout le titane introduit dans les solutions C_T, n'est pas réduit à l'électrode à gouttes de mercure.
La quantité de titane réduite C_R peut être lue sur la tangente à l'origine de la courbe $Id = f(C_T)$ tracée pour chaque quantité d'éthylène-glycol, courbe dont on donne un exemple figure 20.

Après avoir vérifié que les courbes électrocapillaires ont une allure normale (ANNEXE 2), donc que la forme aplatie de cette courbe $Id = f(C_T)$ n'est pas due à des phénomènes d'adsorption qui interviendraient avec une augmentation de C_T, nous avons admis que la quantité de $Ti(OH)_4$ irréductible C_I est égale à $(C_T - C_R)$.
Nous avons alors constaté que la représentation graphique de la relation $\log \frac{C_I}{C_R} = f(\log C_R \times 10^4)$ conduit à des droites dont on lit la pente A et calcule l'ordonnée à l'origine B.

L'équation $\log \frac{C_I}{C_R} = A.(\log C_R \times 10^4) + B$

ou $\log \frac{C_I}{C_R} = A. \log C_R + 4A + B$

devient $\log C_I = (A + 1)\log C_R + (4A + B)$

Les valeurs numériques des couples C_T, C_R lues pour des points convenablement choisis en milieu glycolique sont rassemblés à titre d'exemple, tableau (XXV) à pH = 2,50.
Le tracé des droites $\log C_I = f$(quantité d'éthylène-glycol) permet de déterminer par extrapolation la quantité de titane hydrolysé C_{I_o} en l'absence de complexant pour une quantité de titane introduite initialement dans la solution à un pH donné.

$R \times 10^4$ / l.	1		2		3		4		5		6		7		8		10	
.G.ml%	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$	$\log C_I$	$\frac{C_I}{C_T}$
0	$\bar{4}04$	$0,521_5$	$\bar{4}82$	0,768	$\bar{3}38$	0,886	$\bar{3}98$	0,960	$\bar{2}41$	0,981	$\bar{2}90$	$0,992_5$	$\bar{1}12$	0,995	$\bar{1}40$	0,997	$\bar{1}79$	0,998
0,5	$\bar{5}62$	$0,294^5$	$\bar{4}66$	0,695	$\bar{3}28$	0,864	$\bar{3}88$	0,947	$\bar{2}32$	0,977	$\bar{2}80$	$0,991^5$	$\bar{1}04$	0,994	$\bar{1}32$	0,996	$\bar{1}70$	0,998
1,0	$\bar{5}26$	0,154	$\bar{4}44$	0,579	$\bar{3}14$	0,821	$\bar{3}77$	0,936	$\bar{2}24$	0,972	$\bar{2}69$	0,988	$\bar{2}95$	0,992	$\bar{1}24$	0,995	$\bar{1}60$	0,997
1,5	$\bar{6}80$	0,059	$\bar{4}22$	0,453	$\bar{4}98$	0,761	$\bar{3}67$	0,921	$\bar{2}15$	0,966	$\bar{2}59$	0,985	$\bar{2}86$	0,990	$\bar{1}13$	0,994	$\bar{1}51$	0,997
2,0	$\bar{6}36$	0,022	$\bar{4}06$	0,365	$\bar{4}84$	0,698	$\bar{3}55$	0,899	$\bar{2}06$	0,950	$\bar{2}47$	0,980	$\bar{2}76$	0,988	$\bar{1}04$	0,993	$\bar{1}41$	0,996
2,5	$\bar{6}$	0,010	$\bar{5}84$	0,257	$\bar{4}70$	0,625	$\bar{3}45$	0,876	$\bar{3}98$	0,950	$\bar{2}37$	0,975	$\bar{2}68$	0,986	$\bar{2}94$	0,991	$\bar{1}33$	0,995
3,0	$\bar{7}54$	0,003	$\bar{5}66$	0,186	$\bar{4}57$	0,553	$\bar{3}35$	$0,848_5$	$\bar{3}89$	0,935	$\bar{2}25$	0,967	$\bar{2}60$	0,983	$\bar{2}85$	0,989	$\bar{1}24$	0,994
3,5	$\bar{7}08$	0,001	$\bar{5}46$	0,126	$\bar{4}42$	0,467	$\bar{3}24$	$0,813^5$	$\bar{3}80$	0,927	$\bar{2}15$	0,959	$\bar{2}52$	0,979	$\bar{2}75$	0,986	$\bar{1}15$	0,993
4,0	$\bar{8}70$	$0,000_5$	$\bar{5}25$	0,082	$\bar{4}28$	0,389	$\bar{3}13$	0,771	$\bar{3}71$	0,911	$\bar{2}04$	0,948	$\bar{2}44$	0,975	$\bar{2}66$	0,983	$\bar{1}05$	0,991
5,0			$\bar{6}86$	0,035	$\bar{4}02$	0,259	$\bar{4}94$	0,685	$\bar{3}53$	0,871	$\bar{3}84$	0,920	$\bar{2}20$	0,958	$\bar{2}47$	0,974	$\bar{2}87$	0,987
6,0			$\bar{6}48$	0,015	$\bar{5}74$	0,155	$\bar{4}70$	0,556	$\bar{3}35$	0,817	$\bar{3}64$	0,879	$\bar{2}03$	0,930	$\bar{2}28$	0,960	$\bar{2}69$	0,980
7,0			$\bar{6}70$	0,060	$\bar{5}48$	0,091	$\bar{4}50$	0,441	$\bar{3}16$	0,744	$\bar{3}43$	0,818	$\bar{3}84$	0,908	$\bar{2}09$	0,939	$\bar{2}50$	0,970
8,0			$\bar{7}72$	0,003	$\bar{5}18$	0,048	$\bar{4}28$	0,323	$\bar{4}99$	0,661	$\bar{3}22$	0,734	$\bar{3}66$	0,867	$\bar{3}90$	0,908	$\bar{2}32$	0,954
9,0			$\bar{7}30$	0,001	$\bar{6}90$	0,026	$\bar{4}06$	0,223	$\bar{4}81$	0,564	$\bar{3}$	0,625	$\bar{3}49$	0,815	$\bar{3}70$	0,862	$\bar{2}15$	0,934
10,0			$\bar{8}92$	$0,000_4$	$\bar{6}62$	0,014	$\bar{5}86$	0,153	$\bar{4}64$	0,466	$\bar{4}78$	0,501	$\bar{3}31$	0,744	$\bar{3}52$	0,805	$\bar{3}96$	0,901
11,0					$\bar{6}34$	0,007	$\bar{5}64$	0,098	$\bar{4}47$	0,371	$\bar{4}58$	0,388	$\bar{3}15$	0,668	$\bar{3}33$	0,728	$\bar{3}78$	0,858
12,0					$\bar{6}08$	0,004	$\bar{5}44$	0,064	$\bar{4}29$	0,281	$\bar{4}36$	0,276	$\bar{4}96$	0,566	$\bar{3}14$	0,633	$\bar{3}60$	0,780
13,0					$\bar{7}80$	0,002	$\bar{5}24$	0,042	$\bar{4}12$	0,209	$\bar{4}15$	0,190	$\bar{4}80$	0,474	$\bar{4}96$	0,533	$\bar{3}42$	0,724
14,0					$\bar{7}52$	0,001	$\bar{5}02$	0,026	$\bar{5}94$	0,148	$\bar{5}94$	0,127	$\bar{4}53$	0,326	$\bar{4}76$	0,418	$\bar{3}22$	0,624
15,0					$\bar{7}25$	$0,000_6$	$\bar{6}81$	0,016	$\bar{5}76$	0,103	$\bar{5}72$	0,080	$\bar{4}44$	0,282	$\bar{4}58$	0,322	$\bar{3}04$	0,524
16,0							$\bar{6}60$	0,010	$\bar{5}58$	0,071	$\bar{5}52$	0,052	$\bar{4}26$	0,206	$\bar{4}40$	0,239	$\bar{4}86$	0,420
17,0							$\bar{6}38$	0,006	$\bar{5}41$	0,049	$\bar{5}30$	0,032	$\bar{4}08$	0,146	$\bar{4}20$	0,165	$\bar{4}68$	0,324
18,0							$\bar{6}17$	0,004	$\bar{5}23$	0,033	$\bar{5}08$	0,020	$\bar{5}31$	0,104	$\bar{4}00$	0,111	$\bar{4}50$	0,240
19,0							$\bar{7}96$	0,002	$\bar{5}00$	0,022	$\bar{6}86$	0,012	$\bar{5}74$	0,073	$\bar{5}82$	0,076	$\bar{4}32$	0,173
20,0							$\bar{7}75$	0,001	$\bar{6}88$	0,015	$\bar{6}65$	0,007	$\bar{5}56$	0,049	$\bar{5}63$	0,051	$\bar{4}15$	0,124
22,0							$\bar{7}32$	$0,000_5$	$\bar{6}51$	0,006	$\bar{6}20$	0,003	$\bar{5}19$	0,022	$\bar{5}26$	0,022	$\bar{5}79$	0,038
25,0									$\bar{7}00$	0,002	$\bar{7}55$	$0,000_6$	$\bar{6}67$	0,007	$\bar{6}71$	0,006	$\bar{5}25$	0,015

TABLEAU XXV : Variations des quantités de titane irréductible C_I et du rapport $\frac{C_I}{C_T}$ en fonction des pourcentages d'éthylène-glycol contenus dans les solutions, à pH = 2,50.

Nous constatons alors que :
- à pH constant, le rapport $\frac{C_{I_o}}{C_T}$ augmente quand la quantité de titane mise en oeuvre augmente (figure 21).
- à pH variable, le rapport $\frac{C_{I_o}}{C_T}$ dans lequel C_T est invariant et d'autant plus élevé que la solution est moins acide (figure 21).

La lecture de ces courbes nous donne directement le pourcentage de $Ti(OH)_4$ contenu dans la solution et par différence le pourcentage de titane réparti entre les trois stades précédents de l'hydrolyse : $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$.

Les quantités respectives de chacune de ces espèces peuvent être calculées comme suit :

$$C_R = [Ti(OH)^{3+}] + [Ti(OH)_2^{2+}] + [Ti(OH)_3^{+}]$$

avec $[Ti(OH)_2^{2+}] = [Ti(OH)^{3+}][OH^-] \times Ka$

et $[Ti(OH)_3^{+}] = [Ti(OH)_2^{2+}][OH^-] \times Kb$ expressions dans lesquelles $Ka = 1,7 \times 10^{11}$ et $Kb = 1,7 \times 10^{7}$ d'après les valeurs obtenues au chapître précédent.

L'expression de C_R devient alors :

$$C_R = [Ti(OH)^{3+}](1 + Ka[OH^-] + Ka \times Kb\ [OH^-]^2)$$

soit $$C_R = [Ti(OH)^{3+}]\ (1 + \frac{1,7.10^{-3}}{[H^+]} + \frac{2,9\ .10^{-10}}{[H^+]^2})$$

Connaissant le rapport $\frac{[Ti(OH)_4]}{C_T}$ à un pH donné (il peut être lu sur la figure 21) on en déduit :

$$\frac{C_R}{C_T} = \left(1 - \frac{C_{I_o}}{C_T}\right)$$ donc C_R. Il reste à fixer le pH pour connaitre $[(Ti(OH)^{3+}]$ et par suite :

$[Ti(OH)_2^{2+}]$ et $[Ti(OH)_3^{+}]$.

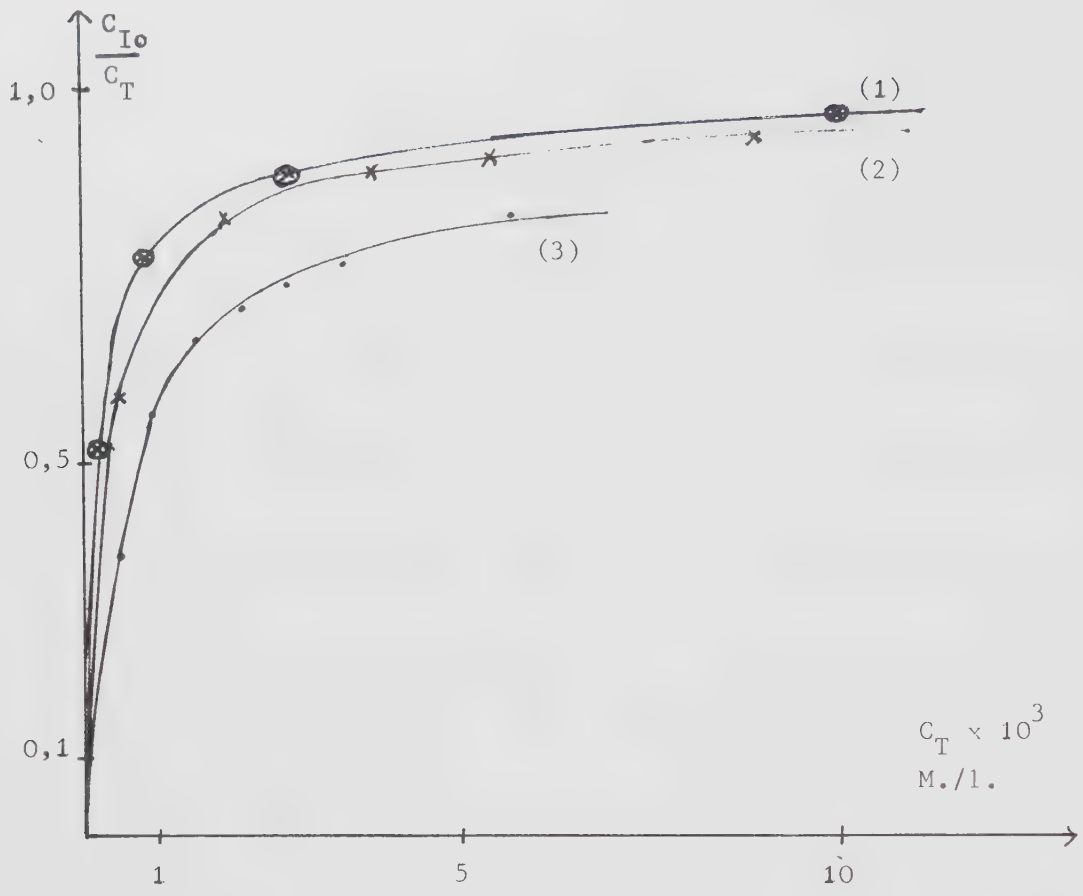


FIGURE 21 : Variations du rapport $\frac{\text{quantité de titane irréductible}}{\text{quantité de titane totale}}$ en fonction des variations de la quantité de titane totale: (1) à pH = 2,50, (2) à pH = 2,05, (3) à pH = 1,75.

Soit, à titre d'exemple, les quantités calculées pour une solution contenant 5.10^{-4} mole par litre de titane à pH = 1,75:

On lit figure 21 $\frac{C_{Io}}{C_T} = 0,41$ d'où $\frac{C_R}{C_T} = 0,59$

$$\text{et } C_R = 0,59 \times 5 \times 10^{-4} = 2,95 \times 10^{-4}$$

Avec $(H^+) = 10^{-1,75}$ ou $[H^+] = 1,78.10^{-2}$, nous obtenons :

$$2,95 \times 10^{-4} = [Ti(OH)^{3+}](1 + \frac{1,7.10^{-3}}{1,78.10^{-2}} + \frac{2,9 \times 10^{-10}}{10^{-3,5}})$$

$$[Ti(OH)^{3+}] = \frac{2,95.10^{-4}}{1 + 0,095}$$ (le troisième terme de la parenthèse est négligeable devant les premiers).

$$[Ti(OH)^{3+}] = \frac{2,95.10^{-4}}{1,095} = 2,69 \times 10^{-4} \longrightarrow \frac{[Ti(OH)^{3+}]}{C_T} = 0,53_8$$

Comme $$[Ti(OH)_2^{2+}] = [Ti(OH)^{3+}](\frac{10^{-14}}{[H^+]}) 1,7.10^{11}.$$

ou $$[Ti(OH)_2^{2+}] = 2,69 \times 10^{-4} \times \frac{10^{-14}}{1,78 \times 10^{-2}} \times 1,7 \times 10^{11}$$

$$= 2,69 \times 0,95 \times 10^{-5}$$
$$= 2,55 \times 10^{-5} \longrightarrow \frac{[Ti(OH)_2^{2+}]}{C_T} = 0,05_1$$

Par suite : $$[Ti(OH)_3^+] = 2,55 \times 10^{-5} \times \frac{10^{-14}}{1,78 \times 10^{-2}} \times 1,7 \times 10^{7}$$

$$= 2,55 \times 0,95 \times 10^{-10}$$

$$[Ti(OH)_3^+] = 2,42 \times 10^{-10}$$ négligeable.

Il devient donc possible d'établir un diagramme de distribution des espèces hydroxylées du titane en fonction du pH.
Les deux espèces prépondérantes sont les espèces qui correspondent aux nombres limites d'hydroxyles $Ti(OH)^{3+}$ et $Ti(OH)_4$.

Nos résultats sont difficilement comparables à ceux de Liberti, Corigliano et Chiantella qui travaillent à des concentrations en titane plus faibles ($< 10^{-4}$M) et en milieu perchlorique bien que ces auteurs indiquent une valeur très proche de celle que nous avons trouvée pour la constante de stabilité de $Ti(OH)_2^{2+}$: ces auteurs proposent log K = 12,2 tandis que nous avons obtenu log K = 11,2.

E) RESULTATS OBTENUS AUX PH SUPERIEURS A 2,50

Le calcul des constantes de stabilité des espèces présentes dans ce nouveau domaine de pH devient impossible puisque nous ne disposons plus du système de référence utilisé précédemment : en effet, l'ion métallique non complexé n'existe plus aux pH > 2,50 du fait de la formation de l'hydroxyde hydraté du titane. Nous ne pouvons donc plus connaître la valeur du potentiel de demi-vague pour cet ion, ni celle du potentiel auxiliaire pour lequel il devient égal à celui de l'ion complexe.

En raison de l'absence de signification physique de ce système de référence, il nous a paru préférable de ne pas déterminer ces deux données nécessaires au calcul par extrapolation sur la courbe $E_{\frac{1}{2}} = f(PH)$

Nous nous sommes alors bornés à examiner les rapports $\frac{\Delta(\log E_{\frac{1}{2}})}{\Delta(\log(\text{polyol})}$ et $\frac{\Delta(\log E_{\frac{1}{2}})}{\Delta(\text{pH})}$ pour essayer de déterminer les nombres de molécules de ligand et de protons qui interviennent dans l'électroréduction.

Celle-ci consomme vraisemblablement un proton puisque la pente de la droite $\log E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$ est égale à 100 mV et que le coefficient de transfert est voisin de 0,5.

Les variations du logarithme du potentiel de demi-vague en fonction du logarithme de la concentration en polyol sont représentées par deux parties rectilignes dont la seconde est horizontale.

La pente de la partie croissante rectiligne est donnée par :

$$\frac{\Delta(\log E_{\frac{1}{2}})}{\Delta(\log(\text{polyol}))} = \frac{0,059}{\alpha n} p$$

expression dans laquelle p représente le nombre de moles de polyol fixé par atome de titane. Le calcul conduit à des valeurs de p qui sont toujours inférieures à 1, ce qui tendrait à prouver que le titane existe sous forme de complexe polynucléaire. Ces seuls renseignements ne nous permettent pas d'écrire l'équation correspondant à l'électroréduction même si l'on utilise les diagrammes de distribution des espèces hydroxylées en considérant que la seule espèce de départ soit $Ti(OH)^{3+}$.

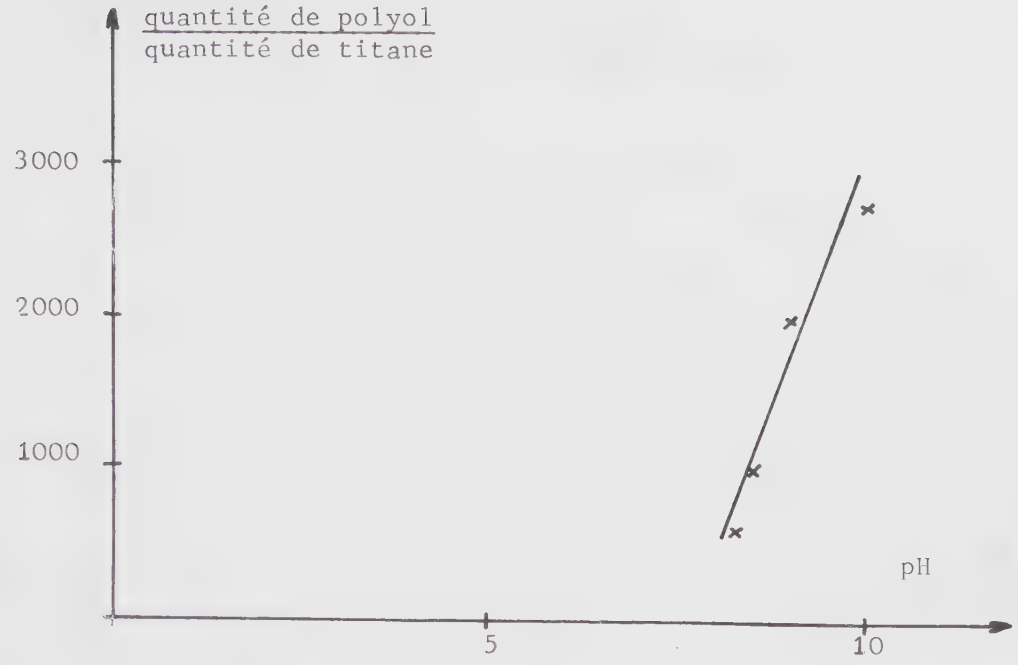


FIGURE 22 : Variations du rapport $\frac{\text{quantité de polyol}}{\text{quantité de titane}}$ lu à la cassure des courbes $E_{\frac{1}{2}} = f$ (concentration glycérol) en fonction du pH. Les solutions étudiées contiennent $5,5.10^{-4}$ mole par litre de titane.

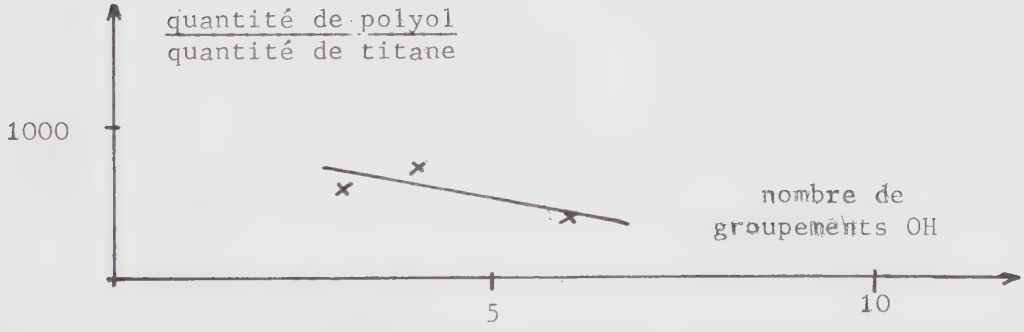


FIGURE 23 : Variations du rapport $\frac{\text{quantité de polyol}}{\text{quantité de titane}}$ lu à la cassure des courbes $E_{\frac{1}{2}} = f$(concentration en polyol) en fonction du nombre de fonctions OH des polyols, et en présence de $5,5.10^{-4}$ mole par litre de titane, pH = 8,30

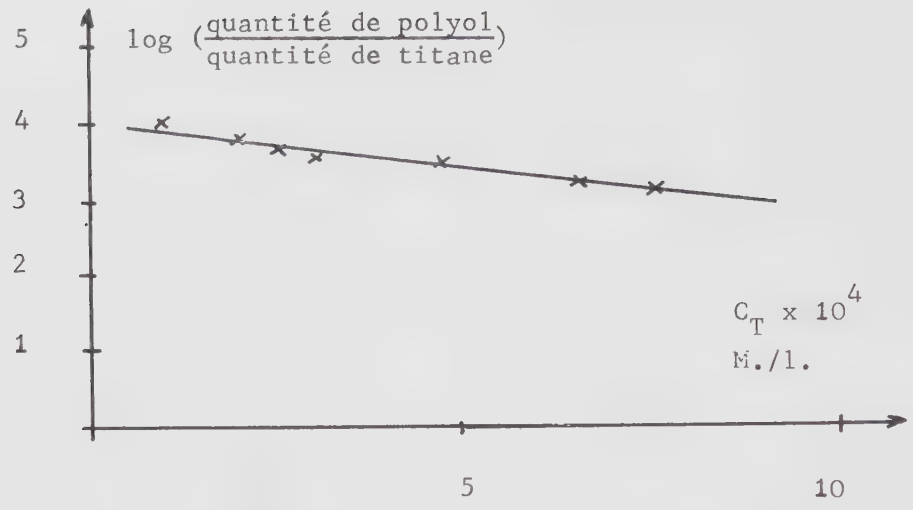


FIGURE 24 : Variations du logarithme du rapport $\frac{\text{quantité de polyol}}{\text{quantité de titane}}$ lu à la cassure des courbes $E\frac{1}{2} = f$(concentration glycérol) en fonction de la quantité totale de titane introduite dans les solutions, à pH = 9,00

Il devenait intéressant d'examiner les quantités de réactifs qui interviennent à la cassure des courbes $\log E\frac{1}{2} = f(\log(\text{polyol}))$.

On vérifie figures 22, 23, 24 que les rapports $\frac{\text{quantité de polyol}}{\text{quantité de titane}}$ lus aux cassures varient linéairement avec le pH et le nombre de groupements OH du polyol tandis que le logarithme du même rapport varie linéairement avec la concentration en titane. Ceci indique que le polyol favorise la formation d'une espèce plus stable d'autant plus facilement qu'il est plus condensé et d'autant moins facilement que le pH est plus élevé. Quand la concentration en titane augmente, l'espèce hydroxylée la moins stable est prépondérante et la quantité de polyol utile pour obtenir la cassure plus faible.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les espèces titane-polyol, nous envisageons d'entreprendre une étude spectrophotométrique systématique des solutions. Le maximum d'absorption observé dans l'ultra-violet (Annexe II) se dédouble quand les conditions expérimentales varient. La couleur jaune obtenue en présence d'une quantité importante de polyol correspond à une

espèce qui devrait donner un maximum d'absorption dans le visible, à moins qu'elle ne corresponde à la présence de produits d'oxydation catalytique du polyol.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

CONCLUSION

Ce travail, "sur la réduction à l'électrode à gouttes de mercure des solutions chlorhydriques de titane IV", a permis d'éliminer un certain nombre de difficultés expérimentales rencontrées habituellement au cours du dosage polarographique du titane.

Nous avons pu étendre le domaine de dosage aux pH acides et montrer qu'il est réalisable aux pH basiques si l'on stabilise les espèces présentes par addition d'un complexant. Celui-ci provoque le déplacement des équilibres successifs :

$$Ti(OH)^{3+} \rightleftharpoons Ti(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons Ti(OH)_3^{+} \rightleftharpoons Ti(OH)_4$$

qui sont également soumis à l'influence du pH des solutions.

Nous devons en tenir compte pour choisir de façon judicieuse le polyol qui convient le mieux dans un domaine considéré.

Il nous est maintenant possible de conseiller l'emploi du glycérol aux pH inférieurs à 2,50 et du mannitol aux pH supérieurs à 7,00. Le mode de dosage préconisé a l'avantage d'être simple, de ne nécessiter que de petites quantités de polyol qu'il n'est pas nécessaire de mesurer avec une grande précision : la loi d'Ilkovic (Id = constante x [titane]) ne se trouve en effet vérifiée que sur le palier des courbes Id = f([polyol]).

Il n'est par suite pas surprenant que l'électroréduction réalisée à l'électrode à gouttes de mercure consomme des protons. Elle consomme également 1 électron mais nous n'avons pas pu écrire son équation car elle est partiellement irréversible.

Le traitement mathématique des résultats nous a permis de dénombrer les espèces présentes dans les solutions. Leur nombre maximum est égal à 5.

Nous avons modifié la fonction Fo définie par De Ford et Hume,

$$\text{soit } Fo = e^{\frac{nF}{RT}(E^{1/2}_s - E^{1/2}_c) + \text{Log}\frac{Is}{Ic}} = 1 + C_L\beta_1 + \ldots + C_L^n\beta_n,$$

de façon à tenir compte de l'irréversibilité de la réaction.

Le calcul automatique pratiqué pallie aux inconvénients classiques de la méthode graphique proposée par les auteurs et conduit directement aux valeurs numériques des constantes de stabilité des espèces. La valeur trouvée pour $Ti(OH)_2^{2+}$ justifie les modifications apportées à la définition de Fo car elle est en bon accord avec celle trouvée par Liberti, Carigliano et Chiantella.
Le calcul fait appel aux valeurs du coefficient de transfert dont nous avons examiné les variations en fonction du potentiel, relation dont la littérature fait rarement état.

Nous avons également établi le diagramme de distribution des espèces hydroxylées du titane en utilisant les valeurs des constantes de stabilité de $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$ qui sont respectivement égales à $9,3 \times 10^{13}$, $1,7 \times 10^{11}$, $1,7 \times 10^{7}$ et en supposant que le titane non engagé dans l'électroréduction se trouve sous forme de $Ti(OH)_4$.
Le diagramme prouve que les espèces prédominantes sont $Ti(OH)^{3+}$ et $Ti(OH)_4$, ce qui est en bon accord avec ce que l'on sait de la chimie du titane et témoigne de la validité des hypothèses effectuées.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

ANNEXE 1 : ANOMALIE DES SOLUTIONS GLYCOLIQUES

Les premières mesures que nous avons effectuées en présence de polyol l'ont été avec l'éthylène-glycol et, pour celui-ci, les courbes $Id_{\mu}A = f$ (quantité de polyol) présentent une partie rectiligne descendante et non horizontale. Puisque le courant de diffusion dépend directement du coefficient de diffusion des espèces : $Id = \text{constante} \times D^{\frac{1}{2}}$ avec $D = \frac{\text{constante}}{\eta^{\frac{1}{2}}}$ dans lequel η représente la viscosité du milieu, nous avons cherché si la diminution de Id n'était pas imputable à l'augmentation de viscosité des solutions provoquée par l'addition de quantités de glycol croissantes pour les préparer.

Alonis [97] a réalisé des mesures de viscosité des différentes solutions aqueuses d'éthylène-glycol à 25°C que nous avons utilisées pour calculer "l'intensité du courant de diffusion corrigée" en appliquant la relation $Id = \frac{\text{constante}}{\eta^{\frac{1}{2}}}$

- à une solution aqueuse (indice 0)
- à une solution contenant de l'éthylène-glycol (indice i).

Dans le cas où la correction conviendrait, le rapport $\frac{i_{di} \times \eta_i^{\frac{1}{2}}}{i_{d_o} \times \eta_o^{\frac{1}{2}}}$ devrait être égal à 1. Nous constatons d'après les tableaux de résultats XXVI qu'il n'en est rien. (Nous y indiquerons en fait le rapport $\frac{P}{P_o} = (\log i_{di}\, \eta_i^{\frac{1}{2}} - \log i_{d_o} \eta_o^{\frac{1}{2}})$ plus commode à calculer à cause des exposants ; dans le cas où les courbes ne présentent pas de partie rectiligne descendante dès l'origine des abscisses, l'indice o est attribué au pourcentage d'éthylène-glycol qui donne lieu à leur cassure : (ceci est d'autant moins gênant que la correction envisagée est plus faible pour les petites quantités de polyol).

La correction précédente ne convenant pas, la variation progressive de viscosité produite par l'augmentation des concentrations en éthylène-glycol s'accompagne probablement d'"un changement de taille ou de nature des espèces diffusantes" [88]. Il faut alors faire appel à des relations plus complexes pour exprimer le produit $Id_i \times \eta_i^{\frac{1}{2}}$ qui n'est plus constant. Schwabe [106] a montré qu'une relation de la forme $\log i_{di} \times \eta_i^{\frac{1}{2}} = \log i_{d_o} \times \eta_o^{\frac{1}{2}} + \text{constante} \times N^{\frac{1}{2}}$, ou avec nos

notations $P = Po + \text{constante} \times N^{\frac{1}{2}}$
dans laquelle N représente la fraction molaire du solvant peut se trouver vérifiée et que la pente des droites $\frac{P}{Po} = f(N^{\frac{1}{2}})$ serait alors une fonction linéaire du pH.
Nous avons constaté d'après les résultats du tableau XXVI que la constante ne varie pas de façon cohérente dans l'ensemble des séries. Les portions de droites qui permettent de la déterminer ne se situent d'ailleurs pas toujours elles-mêmes dans les mêmes domaines de concentrations en éthylène-glycol.

On ne peut donc attribuer la partie rectiligne descendante des courbes $Id_{\mu}A = f(\%$ éthylène-glycol) aux variations de viscosité des solutions même si l'on fait intervenir un élément relatif à la fraction molaire du solvant. Ceci nous a été confirmé par l'étude plus récente réalisée en milieu glycérique pour lequel les courbes concernées présentent un palier bien horizontal bien que les solutions soient plus visqueuses, à concentration égale en polyol.
Cette anomalie des solutions glycoliques ne semble pas non plus pouvoir s'expliquer par une oxydation très partielle du polyol dans les conditions envisagées. Le titane ne semble pas suffisamment oxydant pour provoquer une coupure oxydante que d'autres métaux tétravalents réussissent à faire d'après Traha et Coll.[101]

Une conduite anormale de l'éthylène-glycol dans la série des polyols a été signalée par Grickard[102] lorsqu'il étudie les coefficients de viscosité des sels de potassium dans différents solvants ; en effet, le coefficient B de l'équation de Jones-Dole : $\eta / \eta_o = 1 + AC^{\frac{1}{2}} + BC$
dans laquelle C représente la molarité du sel, est moins négatif pour l'éthylène-glycol que pour l'eau et le glycérol. L'auteur explique cette différence en admettant que les associations par liaisons-hydrogène sont moins nombreuses en milieu glycolique.

$C_T \times 10^4$ M./l.	m1% E.G.	0	1	2	3	5	6	10	15	20	25	30
0,46	$Id_\mu A$	0,120	0,115	0,115	0,110	0,105		0,090	0,080	0,060	0,050	0,035
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,01848	0,01370	0,03067	0,04625		0,08137	0,1100	0,2051	0,2553	0,3846
	$N^1_{/2}$	0	0,0605	0,0858	0,1053	0,1373		0,1980	0,2477	0,2924	0,3344	0,3751
0,92	$Id_\mu A$	0,250	0,220	0,200	0,185	0,170		0,155	0,140	0,120	0,100	0,080
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,05552	0,09213	0,1236	0,15575		0,1641	0,18575	0,2228	0,2730	0,3443
	$N^1_{/2}$	0	0,0600	0,0852	0,1047	0,1363		0,1966	0,2457	0,2899	0,3304	0,4235
1,84	$Id_\mu A$	0,410	0,370	0,350	0,325	0,310		0,280	0,260	0,240	0,220	0,200
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,04458	0,06393	0,09378	0,10968		0,12204	0,13175	0,1366	0,1456	0,1612
	$N^1_{/2}$	0	0,0590	0,0850	0,1045	0,1360		0,1961	0,2451	0,2891	0,3306	0,3704
3,68	$Id_\mu A$	0,830	0,780	0,750	0,730	0,685	0,670	0,620	0,560	0,495	0,435	0,375
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,02699	0,03924	0,04864	0,07165	0,07013	0,08312	0,10489	0,12853	0,15565	0,19454
	$N^1_{/2}$	0	0,0615	0,0870	0,1074	0,1398	0,1538	0,2021	0,2464	0,2985	0,3418	0,3839
5,52	$Id_\mu A$	1,18	1,11	1,06	1,025	0,970		0,850	0,760	0,675	0,585	0,500
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,02656	0,04179	0,05404	0,06014		0,09889	0,12500	0,14664	0,17978	0,34734
	$N^1_{/2}$	0	0,0632	0,0898	0,1136	0,1437		0,2078	0,2610	0,3081	0,3534	0,3975
7,36	$Id_\mu A$			1,68	1,64	1,57		1,37	1,17	0,970	0,780	0,580
	$-\frac{P}{P_0}$			0	0,00813	0,02245		0, 4980	0,09584	0,14378	0,21306	0,31615
	$N^1_{/2}$			0,0874	0,1075	0,1399		0,2020	0,2528	0,2986	0,3419	0,3841

TABLEAU XXVI a : Influence de la viscosité et de la fraction molaire sur l'intensité du courant de diffusion des solutions glycoliques à pH = 1,40

$C_T \times 10^4$ M./l.	ml % E.G.	0	1	2	3	5	6	8	10	12	15	20	25	30
0,46	$Id_\mu A$	0,115	0,110	0,100	0,095	0,090	0,090	0,105	0,085	0,080	0,075	0,070	0,060	0,055
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,01931	0,05592	0,07586	0,09472	0,08358		0,08771	0,10448	0,11958	0,11912	0,15761	0,16983
	$N^{\frac{1}{2}}$	0	$0,059_5$	$0,084_5$	0,104	0,135	0,148	0,173	0,195	$0,215_5$	0,244	0,287	0,325	0,368
0,92	$Id_\mu A$	0,220	0,210	0,200	0,200	0,190			0,180		0,165	0,150	0,135	0,125
	$-\frac{P}{P_0}$	0	0,01020	0,03661	0,03427	0,05193			0,04357		0,05625	0,06985	0,08715	0,09500
	$N^{\frac{1}{2}}$	0	0,060	0,085	0,105	0,140	0,150	0,175	0,197	0,217	0,246	0,290	0,334	0,372
1,84	$Id_\mu A$			0,405	0,400	0,390	0,385		0,370	0,360	0,345	0,325	0,305	0,280
	$-\frac{P}{P_0}$			0	0,00309	0,00944	0,00393		0,01909	0,00271	0,00211	0,00388	0,00300	0,01457
	$N^{\frac{1}{2}}$	0	0,061	0,089	0,106	0,138	0,152	0,177	0,200	0,220	0,250	0,295	0,338	$0,378_5$
2,76	$Id_\mu A$				0,580	0,570	0,565		0,540	0,530	0,510	0,480	0,455	0,425
	$-\frac{P}{P_0}$				0	-0,00294	0,00438		0,00541	0,00696	0,00308	0,00717	0,01240	0,00835
	$N^{\frac{1}{2}}$	0	0,062	0,088	0,108	0,140	0,154	0,180	0,203	0,231	0,254	$0,301_5$	0,343	0,386
3,68	$Id_\mu A$						0,665		0,640	0,630	0,610	0,580	0,560	0,525
	$-\frac{P}{P_0}$						0		0,00405	0,00687	0,00569	0,01421	0,02743	0,02497
	$N^{\frac{1}{2}}$						0,157	$0,182_5$	0,206	0,228	0,258	0,305	0,350	0,395

$C_T x 10^4$ M./l.	ml % E.G.	0	1	2	3	5	6	8	10	12	15	20	25	30
5,52	$Id_\mu A$							0,975	0,965	0,955	0,940	0,910	0,885	0,860
	$-\frac{P}{P_0}$							0	0,00563	0,01076	0,01672	0,03305	0,05211	0,06254
	$N^{\frac{1}{2}}$							0,190	0,215	0,238	0,270	0,378	0,439	0,502
7,36	$Id_\mu A$							1,110	$1,09_5$	1,085	1,07	1,04	1,01	$0,98_5$
	$-\frac{P}{P_0}$							0	0,00459	0,01027	0,02705	0,03512	0,05087	0,06556
	$N^{\frac{1}{2}}$							0,181	0,204	0,225	0,255	0,301	0,345	0,388

TABLEAU XXVI b : Influence de la viscosité et de la fraction molaire sur l'intensité du courant de diffusion des solutions glycoliques à pH = 2,05.

ANNEXE 2. COMPLEMENTS EXPERIMENTAUX

A) SPECTRES D'ABSORPTION

Nous donnons un exemple de spectre obtenu qui présente un épaulement vers 2350 Å. Il serait naturellement nécessaire d'entreprendre une étude complète à ce sujet pour vérifier les résultats obtenus avec la méthode polarographique.

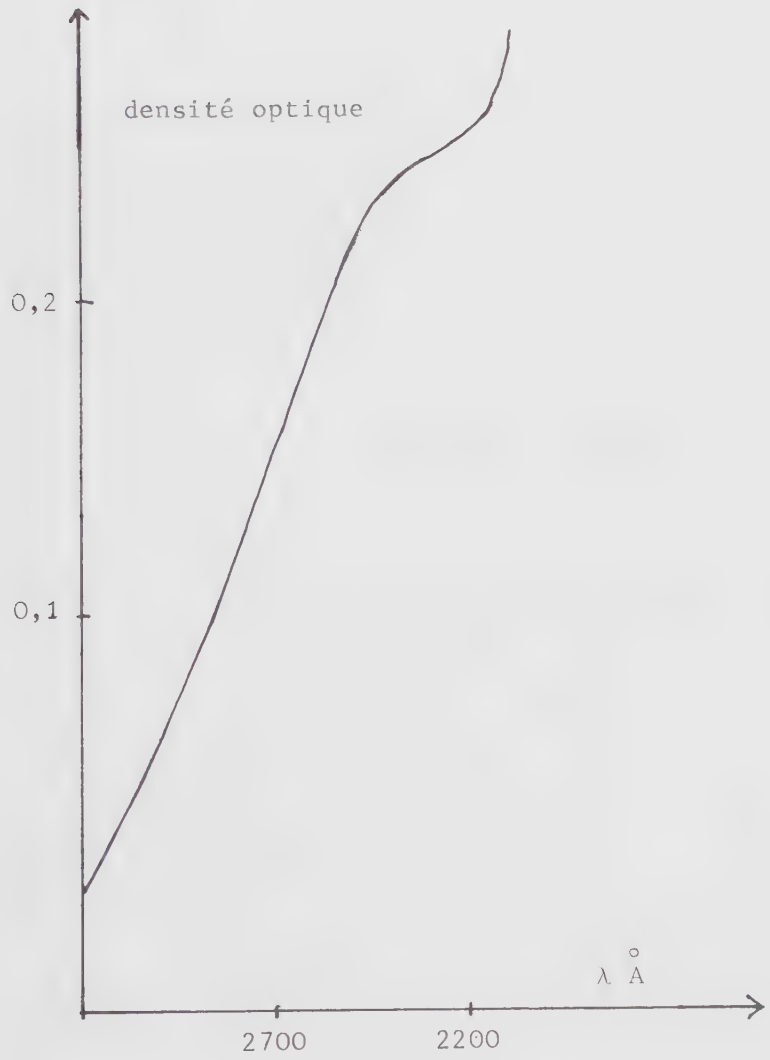


FIGURE 25 : Spectre d'absorption tracé sur spectrophotomètre Beckman DBG sur une solution de pH = 1,92 contenant $5,5 \times 10^{-4}$ M./l. de titane et 15 ml d'E.G.

B) COULOMETRIE

Pour déterminer le nombre d'électrons échangés au cours d'une action, on mesure la quantité d'électricité nécessaire pour que cette réaction se produise sur une quantité donnée de substance.
Pour que le rendement de cette réaction soit voisin de 100 %, on réalise une électrolyse à potentiel contrôlé en choisissant pour valeur du potentiel une valeur située sur le plateau de la vague polarographique correspondante et suffisamment éloignée de la décharge.

Un intégrateur monté en série sur la cellule d'électrolyse nous fournit directement la mesure de la quantité d'électricité qui le traverse pendant un temps donné. Celle-ci est proportionnelle à la masse de produit engagée dans la réaction. L'électrolyse est contrôlée par le tracé de plusieurs polarogrammes, ce qui permet de connaître les valeurs décroissantes de l'intensité de courant. L'intensité nulle n'est atteinte qu'au bout d'un temps infini, lorsque la réaction est terminée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	temps	nombre de coulombs	intensité de courant μA	
(a)	0	0	6,5	a) pH = 1,40 potentiel utile - 0,80 volt en milieu glycolique
	10 min.	4	4,5	
	1 h.	10,1	1,0	
	1 h.55	13,5	0,55	
	2 h.10	14	0,5	
	4 h.	17,5	0,2	
(b)	0	0	7,5	b) pH = 8,30 potentiel utile - 1,40 volt en milieu glycérique
	3 min.	2	6,25	
	20 min.	5	4,75	
	2 h.	10,7	2,5	

Les électrolyses ont été réalisées sur 1,15 x 10^{-4} mole de titane.
Si l'on tient compte de la dérive de l'intégrateur qui est égale à 1,1 coulombs par heure, on constate que 13,1 et 12,75 coulombs traversent la cellule d'électrolyse respectivement à pH = 1,40 et à pH = 8,30.
Pour 1 mole de titane, les quantités d'électricité seraient de : 113.000 et 110.000 coulombs valeurs proches de 96.500 qui correspond à la quantité d'électricité théorique correspondant à l'électrolyse d'une mole de substance faisant intervenir un électron. La précision sur les résultats obtenus est satisfaisante compte tenu de la méthode utilisée et des faibles intensités de courant considérées.

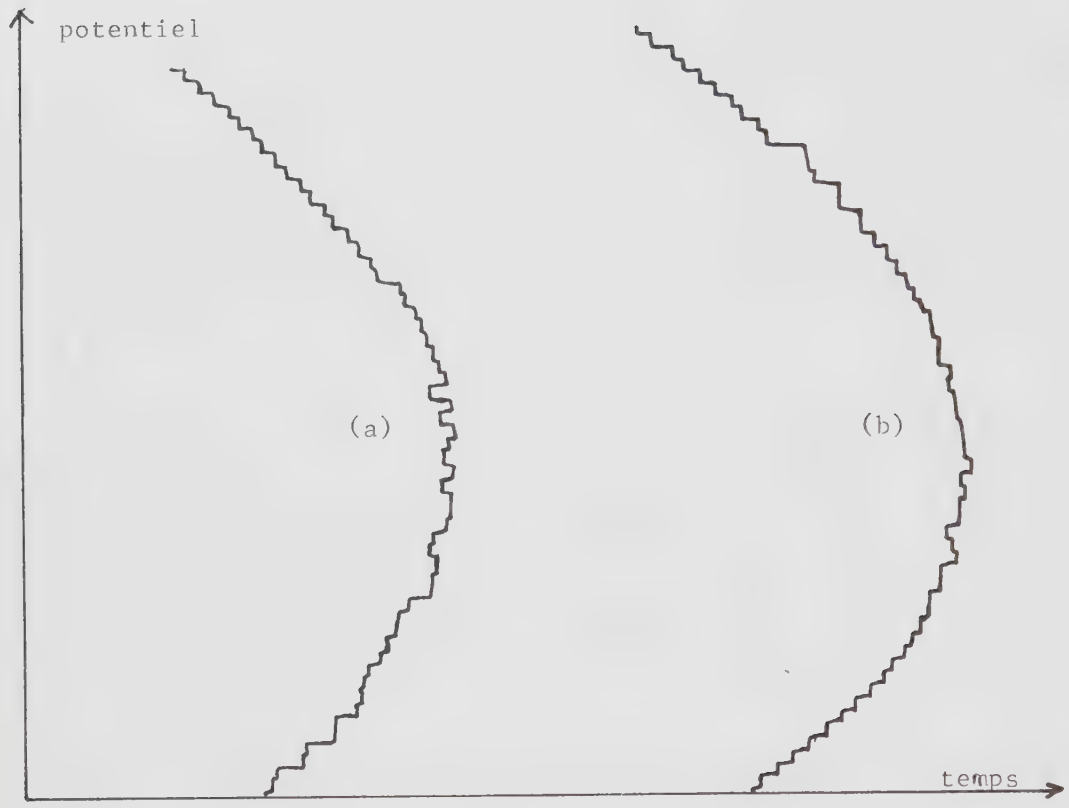


FIGURE 26 : Courbes électrocapillaires tracées en milieu glycolique, sur polarographe PRG 3 T Taœussel muni d'un compteur de gouttes

a) témoin glycolique

b) après addition de $5,5.10^{-4}$ mole par litre de titane.

C) COURBES ELECTROCAPILLAIRES

La capacité de la double couche est affectée par l'adsorption des substances à la surface de la goutte de mercure, adsorption qui dépend d'ailleurs du potentiel. Ces variations de capacité provoquent des modifications du courant résiduel d'où l'apparence d'une vague supplémentaire. De telles vagues s'accompagnent généralement de courbes électrocapillaires anormales, ce qui permet de déceler l'existence éventuelle de phénomènes d'adsorption à la surface de la goutte. En effet, le temps de goutte est diminué par la présence d'une substance adsorbée puisque cette dernière provoque une diminution de la tension interfaciale. Il en résulte que les courbes électrocapillaires s'incurvent vers le maximum de la parabole habituelle.

Nous avons vérifié pour que l'aspect des courbes 20 (tracées pour étudier l'influence de l'éthylène-glycol sur l'hydrolyse du titane aux pH acides) ne soit pas imputable à des phénomènes d'adsorption que les courbes électrocapillaires ont bien une forme parabolique normale. Nous en donnons un exemple ci-contre figure 26.
Les courbes I = f(t) ne présentent d'ailleurs pas non plus d'anomalie, figure 27.

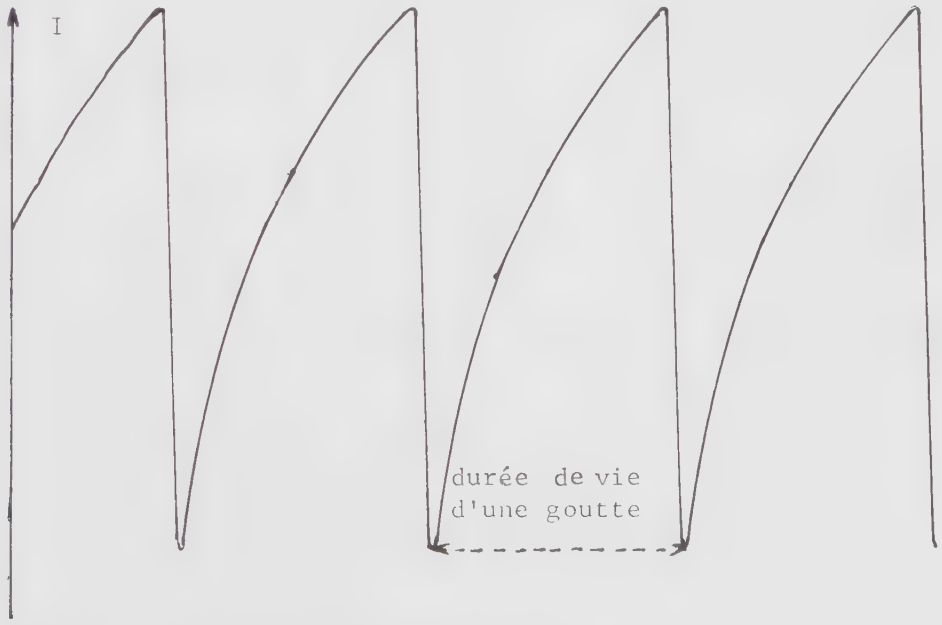


FIGURE 27 : Courbes I = f(t) tracées à -0,95 volt en présence de $5,5.10^{-4}$ mole par litre de titane.

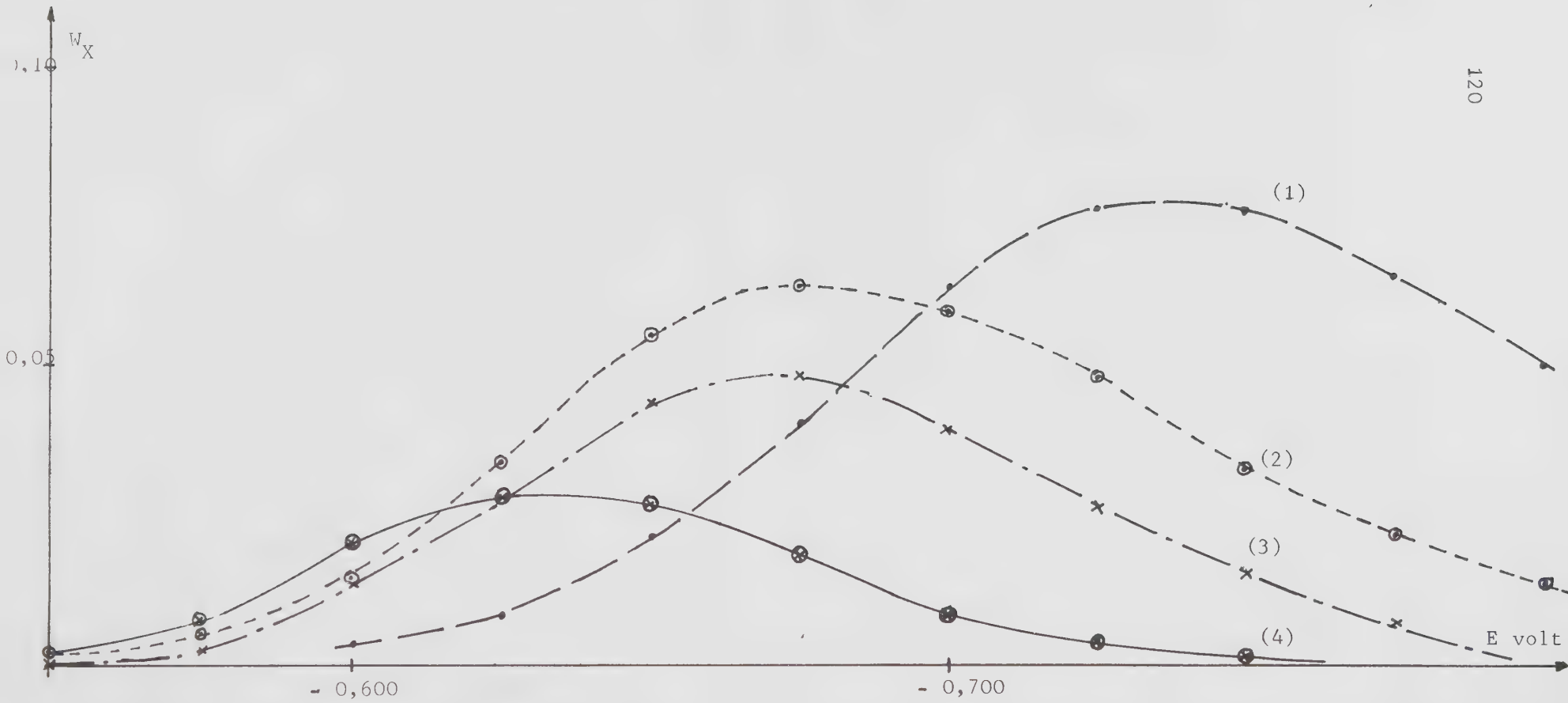


FIGURE 28 : Variation de l'erreur (W_x) d'appréciation sur le terme $X = \text{Log } \frac{I}{Id-I}$ en fonction du potentiel le long de la vague polarographique. Les polarogrammes ont été tracés à pH = 1,40 en présence de $5,5 \times 10^{-4}$ mole par litre de titane et : (1) 2 - (2) 5 - (3) 10 - (4) 20-ml d'éthylène-glycol.

ANNEXE 3 : PROGRAMMES UTILISES POUR LES CALCULS AUTOMATIQUES

A) ANALYSE LOGARITHMIQUE DES VAGUES POLAROGRAPHIQUES

1) Programme FLORE :

- Examen de la droite $Y = b X + a$ par la méthode des moindres carrés.

La valeur non aléatoire Y représente le potentiel E, X étant une valeur aléatoire définie par le rapport $\log \frac{I}{I_d - I} = \log Q$ dont le poids W_X est estimé à partir de la relation définie par Momoki, Sato et Ogawa.(95)(96)

Les paramètres sont :

ID, I intensités du courant de diffusion sur le palier ou le long de la vague polarographique lues en mm sur les polarogrammes, que l'on exprime en microampères, connaissant la sensibilité (SENS) avec laquelle a été effectuée la mesure, d'où, IDMUA ou IMUA. Les logarithmes népériens sont représentés par LG ou LOG tandis que les logarithmes décimaux le sont par ALOG.

```
      REAL ID, I (50), E (50), LGIMU (50), LOGQ (50), TITRE (50), DIF
     1 (50), LGDIF (50), Q (50), XRES (50), YRES (50), SENS, IDMUA,IMUA
     2 (50), R (50), WX (50), WY (50)

      COMMON N, LOGQ, E, WX, WY, A, B, SIGA, SIGB, XBAR, YBAR,
     1 AMINA, AMINB, AMAXA, AMAXB, XRES, YRES, T, CF.

1     CF = 95.0
      READ (2, 110) CTI, PH

110   FORMAT (E 10.3, F10.2)
      READ (2, 112) N N

112   FORMAT (I2)
      DO 1000 L = 1, N N
      READ (2, 100) ID, N, SENS, (TITRE(K), K = 1,20)

100   FORMAT (F 10.1, 20 X, I5, F10.1, 20 A 1)
      IDMUA = (ID  SENS)/250.
      WRITE (3, 111) CTI, PH, ID, N, SENS,IDMUA, (TITRE (K), K = 1,20)
```

```
111         FORMAT ('CTI =', E10.3, 'PH = ', F10.2, 'ID = ', F10.1, 'N = ',I5,
      1     'SENS = ', F10.1, 'IDMUA = ', F10.5, 20 A1)
            READ (2, 210) T

210         FORMAT (F5.0)
            READ (2, 200) (E(J), I(J), J = 1,N)

200         FORMAT (F10.3, F10.1)
            WRITE (3,310)

310         FORMAT ('   E    I    IMUA   DIF  LGIMU  LGDIF
      1     Q  LOGQ   R   WX')
            DO 10   J = 1,N
            WY (J) = 1.0
            IMUA (J) = (I(J)* SENS) / 250.
            LGIMU (J) = 0.434295* ALOG (IMUA(J))
            DIF(J) = IDMUA - IMUA (J)
            LGDIF (J) = 0,434295 *ALOG (DIF(J))
            Q(J) = IMUA(J)/(IDMUA - IMUA(J))
            LOGQ(J) = 0,434295* ALOG (Q(J))
            R(J) = IDMUA/IMUA(J)
            WX(J) = DIF(J)   DIF(J)/(1. + R(J)   R(J))
            WRITE (3, 300) E(J),I(J), IMUAC(J), DIF(J), LGIMU(J), LGDIF(J)
      1       Q(J), LOGQ(J), WX(J)

300         FORMAT (F10.3, F10.1, 4F10.5, F10.3, F10.5, 2F10.6)

10          CONTINUE
            CALL DMING
            WRITE (3,810)

810         FORMAT ('AMINB, B, AMAXB')
            WRITE (3,800) AMINB, B AMAXB

800         FORMAT (E15.5,5X, E15.5)
            WRITE (3,510)

510         FORMAT ('COMIN   CO    COMAX')
            COMIN = -(-0.05916/AMAX B)
            CO = -(-0.05916/B)
            COMAX = -(-0.05916/AMIN B)
            WRITE (3,500) COMIN, CO, COMAX

500         FORMAT (3F 10.3)

1000        CONTINUE
            GO TO 1
            END
```

(103)

Le sous-programme DMING permet de connaitre les précisions avec lesquelles les

valeurs numériques de la pente (B) et de l'ordonnée à l'origine (A) sont déterminées. A n'est autre que le potentiel de demi-vague. DMING indique par suite, COMIN et COMAX valeurs minimale et maximale de CO.

Le programme Flore nous donne également les valeurs de WX tout au long de la vague polarographique. Nous indiquons, à titre d'exemple, figure 28, comment elles varient en fonction du potentiel.

2) Programme EROLF :

Examen de la droite $Y = a X + b$ par la méthode des moindres carrés dans laquelle Y représente le potentiel E et X le rapport $\log \frac{I}{I_d - I}$.

Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux du programme Flore mais on détermine cette fois-ci I_d connaissant CO et ses valeurs limites.

```
      REAL E(50), I(50), IMUA(50), IDMUX(50), ID1(50), IDMUA(50)
     1 ID2(50), IDMUN(50), ID3(50), Q1(50), Q2(50), Q3(50), DIF1(50)
     2 DIF2(50), DIF3(50), SENS Y1(50, Y2(50), Y3(50), TITRE 20,
       IDMAM, IDM, IDMIM.
     1 READ (2, 100) CTI, PH, D, SENS, (TITRE(K), K = 1,20), N

100   FORMAT (E10.0, 3(F.10.0), 20 A 1, I2)
      READ (2,200) COMIN, CO, COMAX,AMINA, A, AMAXA.

200   FORMAT (6F 10.0)
      AMAXB = 0.05916/COMIN
      B = 0.05916/CO
      AMINB = 0.05916/COMAX
      WRITE (3,99)

99    FORMAT (1X, 119 (1H-))
      WRITE (3,111) CTI, PH, D, SENS, (TITRE(K), K = 1,20)

111   FORMAT('CT I = ', E10.3,' PH = ', F10.2, ' D =', F10.1,' SENS =,'
     1 F10.1, 20 A1)
      WRITE (3,211) AMAXB, B, AMINB, AMINA, A, AMAXA

211   FORMAT (6(F10.4))
      WRITE (3,900)
```

```
900         FORMAT (' E    I    IDMUX   ID1    IDMUA    ID2
      1     IDMUN ID3')
            DO 1000  J = 1,N
            READ (2,300) E (J), I (J)

300         FORMAT (2F 10.0)
            IMUA(J) = (I(J) * SENS)/250
            Y1(J) = (E(J) - AMAXA)/AMAXB
            Q1(J) = 10.0 ** Y1(J)
            DIF 1(J) = IMUA(J)/Q1(J)
            IDMUX(J) = DIF 1(J) + IMUA(J)
            ID1(J) = (IDMUX(J)* 250.)/SENS
            Y2(J) = (E(J) - A)/B
            Q2(J) = 10.0 ** Y2(J)
            DIF2(J) = IMUA(J)/Q2(J)
            IDMUA(J) = DIF2(J) + IMUA(J)
            ID2(J) = (IDMUA(J) * 250.)/SENS
            Y3(J) = (E(J) - AMINA)/AMINB
            Q3(J) = 10.0 ** Y3(J)
            DIF3(J) = IMUA(J)/Q3(J)
            IDMUN(J) = DIF3(J) + IMUA(J)
            ID3(J) = (IDMUN(J) * 250)/SENS
            WRITE (3,400) E (J), I(J), IDMUX(J), ID1(J),
      1     IDMUA (J), ID2(J), IDMUN(J), ID3(J)

400         FORMAT (8(F 11.3))

1000        CONTINUE
            SOM1 = 0,0
            DO 997 J = 1,N
            SOM1 = SOM 1 + ID1(J)
            WRITE (3,33) ID1(J), SOM 1
33          FORMAT (2(F10.4)
997         CONTINUE
            SOM2 = 0,0
            DO 998 J = 1,N
            SOM2 = SOM2 + ID2(J)
            WRITE (3,34) ID2(J), SOM2
34          FORMAT (2(F10.4)
998         CONTINUE
            SOM3 = 0,0
            DO 999 J = 1,N
            SOM3 = SOM3 + ID3(J)
            WRITE (3,35) ID3(J), SOM3
35          FORMAT (2(F10.4)
999         CONTINUE
            IDMAM = SOM1/D
            IDM = SOM2/D
            IDMIM = SOM3/D
            WRITE (3,11) IDMAM, IDM, IDM/M
```

```
11          FORMAT ('IDMAM =', F10.3, ' IDM = ', F10.3, ' IDMIM = ', F10.3)
            GO TO 1
            END
```

3) Programme CHAMD :

Examen de la droite Y = b X + a par la méthode des moindres carrés, dans laquelle Y représente la concentration en titane de la solution, CTI, et X la valeur moyenne du coefficient de transfert COMOY déterminé à partir des valeurs COMIN, CO, COMAX résultant du programme FLORE. Il en résulte des valeurs corrigées de COMOY.

```
            REAL CTI(50), COMIN(50), CO(50), COMAX(50), COMOY(50)
            COMMON CTI, COMOY, N

1           READ(2,10) PH

10          FORMAT (F10.0)
            READ(2,15) NN

15          FORMAT I2
            DO 100 L = 1,NN
            READ(2,20) SOLEG

20          FORMAT (F10.0)
            READ(2,25) N

25          FORMAT(I2)
            WRITE (3,450)

450         FORMAT (1X, 119 (1H-))
            WRITE (3,500) PH, SOLEG, N

500         FORMAT('PH= ', F10.3, 'SOLEG = ', F10.3, 'N = ', I2)
            READ (2,30) CTI(J), COMIN(J), CO(J), COMAX(J), J = 1,N)

30          FORMAT (E10.0, 3 F 10.0)
            WRITE (3,600)

600         FORMAT('CTI COMIN CO COMAX COMOY')
            DO 200 J = 1,N
            COMOY (J) = (COMIN(J) + CO(J) + COMAX(J))/3.0
            WRITE (3,700) CTI(J), COMIN(J), CO(J), COMAX(J), COMOY(J)

700         FORMAT(E10.4, 4 F10.4)
```

```
200         CONTINUE
            CALL MDRCH

100         CONTINUE
            GO TO 1
            END
```

La subroutine MDRCH applique la méthode des moindres carrés. Elle est extraite du catalogue Package.

B) DETERMINATION DES VALEURS NUMERIQUES DES FONCTIONS F_i

Programme VIVI1 :

Ce programme nous conduit aux valeurs numériques des constantes Fo et F1 connaissant la quantité de polyol (SOLEG), l'intensité du courant (IMUAC), le coefficient de transfert (ALPHC), le potentiel de demi-palier(EMIC) obtenus en présence de complexant, l'intensité de courant (IMUAS), le potentiel de demi-palier (EMIS) relatifs à l'ion simple et le potentiel auxiliaire (EMIA). Les fonctions corrigées sont appelées FCCD et F_1CCD.
Nous donnons le listing utilisé pour la détermination de Fo et F_1 en milieu glycolique. Les valeurs de K (nombre de cartes) et la relation qui permet de déterminer la concentration en ligand (CSOL) à partir des quantités mesurées de solvant (SOLEG) varient d'un milieu à l'autre.

```
      REAL SOLEG(50), ALPHC(50), IMUAC(50), CSOL(50), EMIC(50), DIFC
     1 (50) Q(50), P(50), G(50), F(50), F1(50), QCCD(50), GCCD(50) FCCD
     1 (50) F1CCD(50), IMUAS
      N = 1
      K = 33
1     READ (2,10) PH
10    FORMAT (F10.0)
      READ (2,30) CTI, EMIA, ALPHS,  EMIS, IMUAS
30    FORMAT (E10.0, 4F10.0)
      DIFS = ALPHS  * (EMIS - EMIA)
      WRITE (3,100)
100   FORMAT(1X, 119 (1H-))
      WRITE (3,150) CTI
150   FORMAT ('CTI = ', E10.4)
      WRITE (3,200) PH, EMIA, ALPHS, EMIS, IMUAS, DIFS.
200   FORMAT ('SOLEG CSOL EMIC ALPHC IMUAC 1 DIFC P')
      DO15 J = 1,K
      READ (2,40) SOLEG(J), EMIC(J), ALPHC(J), IMUAC(J)
40    FORMAT (4F10.0)
      CSOL(J) = (SOLEG(J) * 1,11)  62,07
      Q(J) = ALOG (IMUAS/IMUAC(J)
      DIFC(J) = ALPHC(J) *  (EMIA - EMIC(J))
      P(J) = (N   (DIFS - DIFC(J)))/0.05915
      G(J) = P(J) + Q(J)
      F(J) = EXP(G(J))
      QCCD(J) = Q(J) - ALPHC(J) *   Q(J)
      GCCD(J) = P(J) + QCCD(J)
```

```
                FCCD(J) = EXP (GCCD(J))
                F1(J) = (F(J) - 1,0)/CSOL(J)
                F1CCD(J) = (FCCD(J) - 1.0)/CSOL(J)
                WRITE(3,400) SOLEG(J), CSOL(J), EMIC(J), ALPHC(J), IMUAC(J)
          1     DIFC(J), P(J).
400             FORMAT (F10.1, F10.5, 3(F10.4), E11.4, F10.3)
15              CONTINUE
                WRITE (3,500)
500             FORMAT ('CSOL P Q QCCD G GCCD F
          1     FCCD F1 F1CCD')
                DO 25 J = 1,K
                WRITE (3,600) CSOL(J), P(J), Q(J), QCCD(J), G(J), GCCD(J), F(J),
          1     FCCD(J), F1(J), F1CCD(J).
600             FORMAT (6(F10.5), 4(F12.4)
25              CONTINUE
                READ (2,2500)
2500            FORMAT (//)
                WRITE(2,3500) (CSOL(J), F1(J), FICCD(J), J = 1,33)
3500            FORMAT (F10.5, F10.4, F10.4)
1500            READ (2,4500) KK
4500            FORMAT (79 X, I1)
                IF(KK) 77, 1500, 77
77              GO TO 1
                END
```

La dernière partie du programme sert à perforer les valeurs numériques utiles à la poursuite des calculs par application des programmes VIVI2 ou BETAN.

Programme VIVI2 :

Le programme VIVI2 est l'homologue du programme VIVI1. Il permet de calculer la fonction F2. Nous devons alors fournir une donnée supplémentaire : la valeur numérique de la constante de stabilité du 1er complexe : BETA1 qui intervient dans la définition de F2 :

$$(F2 = \frac{F1 - BETA1}{CSOL}).$$

Nous n'avons que très peu utilisé ce programme dont nous ne donnerons pas le listing par conséquent.

C) DETERMINATION DES VALEURS NUMERIQUES DES CONSTANTES DE STABILITE

Programme BETAN :

Ce programme comporte trois parties : description des Fi équations expérimentales et définition de la matrice carrée A, inversion de la matrice carrée A en A^{-1} et produit des deux matrices A^{-1} et $B = DIFF_i$, d'où les valeurs résultantes des constantes de stabilité $BETA_N$ avec $N < i$.

Les différents paramètres sont les mêmes que ceux définis précédemment pour le programme VIVI1.

Nous donnons un exemple de listing dans le cas où nous avons fait intervenir la correction relative à la diffusion (CCD).

```
      DIMENSION CSOL(33), F1(33), F1CCD(33), DIFF(33), DICCD(33),
     1  A(8,8), BETA(8), B(8,8).
      N = 8
      EPS = 0,000 000 000 000 001

1     DO 200 I = 1,33
      READ(2,300) CSOL(I), F1(I), F1CCD(I)

300   FORMAT(F10.5, F10.4, F10.4)
      DIFF(I) = F1(I) * CSOL(I)
      DICCD(I) = F1CCD(I) * CSOL(I)
      WRITE(3,320) CSOL(I), F1(I), F1CCD(I), DIFF(I), DICCD(I)

320   FORMAT (5(F10.5))

200   CONTINUE
      DO 6 J = 1,N
      DO 5 J = 1,N
      A(I,J) = (CSOL(I)) * * (J)) * 0,434285
      IF(I-J) 4,3,4

3     B(I,J) = 1,0
      GO TO 1

4     B(I,J) = 0.0

5     CONTINUE

6     CONTINUE
```

130

```
      DEL = 1.0
      DO 45 K = 1,N
      IF(K-N) 12,30, 30

12    IMAX = K
      AMAX = ABS(A(K,K))
      KP1 = K + 1
      DO 20 I = KP1, N
      IF (AMAX-ABS(A(I,K))) 15,20,20

15    IMAX = 2
      AMAX = ABS(A(I,K))

20    CONTINUE
      IF(IMAX-K) 25,30,25

25    DO 29 J = 1,N
      ATMP = A(IMAX, J)
      A(IMAX, J) = A(K,J)
      A(K,J) = ATMP
      BTMP = B(IMAX, J)
      B(IMAX, J) = B(K,J)

29    B(K,J) = BTMP
      DEL = - DEL

30    CONTINUE
      IF(ABS(A(K,K)) - EPS) 93,93,35

35    DEL = A(K,K)   DEL
      DIV = A(K,K)
      DO 38 J = 1,N
      A(K), J) = B(K, J)/DIV

38    B(K,J) = B(K,J)/DIV
      DO 43 J = 1,N
      AMULT = A(I, K)
      IF(I-K) 39, 43,39

39    DO 42 J = 1,N
      A(I,J) = A(I,J) - AMULT * A(K,J)

42    B(I,J) = B(I,J) - AMULT * B(K,J)

43    CONTINUE

45    CONTINUE
      WRITE (3,120)
      WRITE (3,110) ((B(I,J), I = 1,N), J = 1,N)
      WRITE (3,121
      WRITE (3,110) DEL
      CALL GMPRD (B, DICCD, BETA, 8,8,1)
```

```
            WRITE (3,400) (BETA(I), I = 1,8)
            WRITE (3,1000)
1000        FORMAT (///)
            GO TO 1
99          STOP
93          WRITE (3,113) K
            GO TO 99
110         FORMAT (8E 10.1/)
113         FORMAT (23 H  SINGULAR MATRIX FOR K = , I2)
120         FORMAT (20H ELEMENTS OF INVERSE)
121         FORMAT (21 H VALUE OF DETERMINANT)
400         FORMAT (8(E 12.2))
            END
```

La subroutine GMPRD qui permet de faire le produit de deux matrices est extraite du catalogue Package.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

BIBLIOGRAPHIE

(1)	LEVY L.	C.R. Acad. Sci.	1075,	1195, 103,	(1886)
(2)	LENHER V., CRAWFORD W.G.	J.A.C.S.	138,	35,	(1913)
(3)	BABKO A.K., DUVOVENKO L.I.	Rus. J. Inorg. Chem.	372,	4,	(1959)
(4)	SATHE R.M., VENKATESWARLU C.	Coll.Czech.Chem.Comm.	761,	27,	(1962)
(5)	MAHADEVAN N., SATHE R.M.. VENKATESWARLU C.	J.I.N.C.	1005,	25,	(1963)
(6)	ATHAVALE V.T. et coll.	Indian. J. Chem.	528,	6,	(1968)
(7)	MATHUR P.K., SATHE R.M., VENKATESWARLU C.	J.I.N.C.	387,	26,	(1964)
(8)	ATHAVALE V.T., MATHUR P.K., SATHE R.M.	Indian. J. Chem.	323,	6,	(1968)
(9)	ATHAVALE V.T., KRISHNAN C.V., RAMANATHAN P.S.	Indian J. Chem.	330,	6,	(1968)
(10)	ADAMS D.F.	Analyt. Chem.	891,	20,	(1948)
(11)	VANDENBOSCH	Bull.Soc.Chim.Belge	532,	48,	(1949)
(12)	PECSOK R.L.	J.A.C.S.	1304,	73,	(1951)
(13)	ZAECKA V.	Analyst (London)	47,	95,	(1970)
(14)	KHNASNOBIS S.K.	Ind. J. Appl. Chem.	71,	25,	(1962)
(15)	DESHMUKH G.S., SRIVASTAVA J.	Ind. J. Chem.	12,	1,	(1963)
(16)	VOROBJOVA L.A., PRYADILSHCHIKOV	Pochvovediene	117,	6,	(1967)
(17)	CAGLIOTI V., SARTORI G.	Gazz. Chim. Ital.	741,	66,	(1936)
(18)	POTTS B.R.	Canad. J. Res.	128,	28,	(1950)
(19)	DOLMATOV	Zh. Prikld Kh.	1725,	42,	(1969)
(20)	PYATNISKII I.V., GLUSCHENKO L.M.	Zh. Anal. Kh.	1619,	24,	(1969)
(21)	JILEK A., KOTA J.	Coll.Czech.Chem.Comm.	72,	4,	(1932)
(22)	MULLER R.	J.A.C.S.	1506,	33,	(1910)
(23)	SOMMER L.	Coll.Czech.Chem.Comm.	453,	22,	(1957)
(24)	SOMMER L.	Zeit. Anal. Chem.	410,	171,	(1960)
(25)	BABKO A.K., VOLKOVA A.I., GETMAN T.E.	Rus. J. Inorg. Chem.	529,	6,	(1961)
(26)	HABASHY G.M.	J.Electroanal. Chem.	237,	8,	(1964)
(27)	DUTT N.K., GOSWAMI N.	Z. Anorg. Chem.	258,	298,	(1959)
(28)	ATHAVALE V.T. et coll.	Ind. J. Chem.	1040,	7,	(1969)
(29)	JAIN B.D., SINGH J.J.	Proc. Ind. Acad.Sci.(A)	85,	60,	(1964)
(30)	CUNNINGHAM D. DOUEK I., FRAZER M.J., NEWTON W.E., RIMMER B.	J. Chem. Soc.	2133,	-,	(1969)

(31) SOMMER L. HNLICKOVA M. Bull. Soc. Chim. 36, - , (1959)

(32) PASCAL P. "Nouveau traité de Chimie minérale" tome IX

(33) ROSENHEIM A., RAIBMANN B., SCHENDEL G. Zeit.Anorg.Allgem.Chem 160, 196, (1961)

(34) DAS GUPTA P.N. J. Indian Chem. Soc. 855, 6, (1969)

(35) SATHE. R.M., VENKATESWARLU C. Coll.Czech.Chem.Comm. 761, 24, (1962)

(36) DHANESHWAR G. ZARAPKAR L.R. Current Science 61, 38, (1966)

(37) WHITE S.M.C., BARDA J. Anal. Chem. 61, 38, (1966)

(38) VENKATESWARLU C., SANKAR DASH., ATHAVALE V.T. Proc. Indian Acad.Sci. 260, 40, (1954)

(39) CHERNAYA N.V., SHNAIDERMAN S. Ya Ukraniskii Khimi Zh 718, 37, (1968)

(40) OKAC A., SOMMER L. Coll.Czech.Chem.Comm. 433, 22, (1957)

(41) SOMMER L. Bull. Soc. Chim. 862, - , (1959)

(42) CLCZAC M.D. MASLOWSKA J. Rocz. Chem. 17, 44, (1970)

(43) MASLOWSKA J. Proceedings of the XIIIth International Conf. on coordination chemistry - Cracow, Zakopane - Sept. 1970

(44) VRCHLABSKY M., SOMMER L. J.I.N.C. 3527, 31, (1969)

(45) SAVARIAR C.P.,JOSEPH J. Anal. Chim. Acta 347, 47, (1969)

(46) DUTT N.K., SESHADRI T. Indian J. Chem. 741, 6, (1968)

(47) PECSOK R.L., MAVERICK E.F. J.A.C.S. 359, 76, (1954)

(48) BELUCCI I., GRASSI L. Atti. Acad.Naz.Lincii

(49) FLORENCE T.M. BELEN W.L. J.Electroanal.Chem. Interf.Electrochem. 157, 21, (1969)

(50) AKHMEDI M.K., BASARGUI N.N., SHIRINOV M.M. Zh. Anal. Kh. 550, 24, (1969)

(51) NINES E., BOLTZ D.F. Anal. Chem. 247, 24, (1952)

(52) MUSIL J., DOLEZAL J., VORLICEK J. J.Electroanal.Chem. Interf. Electrochem.

(53) LIBERTI A., CHIANTELLI V., CORIGLIANO F. J.I.N.C. 447, 24, (1970)

(54) FRAZER M.J., GOFFER Z. J. Chem. Soc. (A) 415, 25, (1962)

(55) FRAZER M.J., RIMMER B. Idem 2273, - , (1968)

(56) SEN D.N., UMAPATHY P. J. Indian Chem. Soc. 1006, 45, (1968)

(57) ROSSOTI et ROSSOTTI "The determination of stability constants", Mac Graw Hill, (séries in advanced chemistry) - 1961

(58) LITVINENKO V.A. Zh. Anal. Kh. 1807, 23, (1968)

(59) HABASHY G.M., SHAFIK L.M. J. Chem. U.A.R. 33, 12, (1969)

(60) ZELTZER Coll.Czech.Chem.Comm. 319, 4, (1932)

(61) LINGANE J.J., KENNEDY J.H. Anal. Chim. Acta 15, (1956)

(62) BABKO A.K., GRIDCHINA G.I., NABIVANETS B.I. Russ. J. Inorg. Chem. 66, 7, (1962)

(63) NABIVANETS B.I. Idem 712, 7, (1962)

(64) NABIVANETS B.I., KUDRITSKAYA L.N. Idem 616, 12, (1967)

(65) DELAFOSSE D. C.R. Acad. Sciences 1991, 240, (1955)

(66) KAZUOSHITANAKA et coll. J. Chem. Soc. Japan 478, 96, (1969)

(67) TRIBALAT S., DELAFOSSE D. Anal. Chim. Acta 74, 19, (1958)

(68) TRIBALAT S., et coll. J. Electroanal.Chem. 443, 1, (1959/60)

(69) TRIBALAT S., CALDERO J.M. J.Electroanal.Chem. 176, 5, (1963)

(70) KANEKO H., KANEKO K. Bunski Nagaku 1078, 16, (1967)

(71) HABASHY G.M., "Advances in Polarography" Pergamon Press (1960) Tome III P. 868

(72) DIETHELM, FOERSTER Z. Phys. Chem. 129, 62, (1908)

(73) GIERST L., LIENARD G. Contribuci Teorici Spe-53, 3, (1957)
rimentali di Polarographia

(74) HABASHY G.M. Coll.Czech.Chem.Comm.3166, 25, (1960)

(75) HABASHY G.M. Z.Anorg.Allgem.Chem. 312, 306, (1960)

(76) BABKO A.K., NAZURENKO., NABIVANETS V.T. Zh.Neorg. Khim. 2079, 14, (1969)

(77) IGNATENKO E.G., KOALENKO P.N. Zh. Anal. Khim. 1496, 22, (1967)

(78) CHARLOT "Méthodes de chimie analytique" Masson Editeur

(79) SOUCHAY P., LEFEBVRE J. "Equilibres et réactivité des complexes en solution" Masson Editeur (1969)

(80) PHILLIPS C.S.G. WILLIAMS R.P.J. "Inorganic Chemistry" Clarendon Press-Oxford (1966)

(81) ORGEL L.E. "Chimie des métaux de transition". Théorie du champ des ligands" Monographies Dunod (1964)

(82) SOUCHAY P. "Polyanions et polycations" Monographies de chimie minérale Gauthier-Villars Editeur (1966)

(83) BEUKENKAMP P.J., HERRINGTON K.D. J.A.C.S. 3030, 82, (1960)

(84) NABIVANETS B.I., LUKACHINA V.V. Ukr. Khim. Zh. 1123, 30, (1964)

(85) STRUBL R. Coll.Czech.Chem.Comm. 475, 10, (1938)

(86) KALOUSEK M. Coll.Czech.Chem.Comm. 592, 12, (1940)

(87) LIEGEOIS Ch. J. Chim. Phys. 1416, 66, (1969)

(88) MEITES L. "Polarographic technics" Second Edition. Interscience Publishers.

(89) LINGANE Chem. Reviews 1, 29, (1941)

(90) VERDIER E., PIRO J. Ann. Chim. 213, 4, (1969)

(91) BATES R.G. Ann. N.Y. Acad. Sci. 341, 92, (1961)

(92) GOMORI G. Proc.Soc.Exptl.Biol.Med.33, 62, (1946)

(93) DE FORD D.D., HUME D.N.	J.A.C.S.	5321, 73,	(1951)
(94) DELAHAY P., BERZINST	J.A.C.S.	5176, 75,	(1953)
(95) MOMOKI K., SATO H., OGAWA M.	Bulletin of the Faculty of Engineering Yokohama	1128, 16,	(1967)
(96) MOMOKI K., SATO M., OGAWA M.	Anal.Chem.	1072, 39,	(1967)
(97) SOUCHAY P. FAUCHERRE J.	Bull. Soc. Chim.	529,	(1947)
(98) PIRO J.	J. Chim. Phys.	1368, 68,	(1971)
(99) ALOUIS R.	Revue pratique du froid	22,51,	(1954)
(100) SCHWABE K.	"Progress in Polarography" Interscience	1338, 1,	(1962)
(101) TRAHANOVSKY et coll.	J. Org. Chem.	869,34n°4,	(1969)
(102) CRICKARD K., SKINNER J.F	J. Phys. Chem.	2060,73n°5,	(1969)
(103) ROY A.	Travaux non publiés		

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . . DOCTORAT ES SCIENCES . . . . . .
THESE DE : . . . . . SCIENCES PHYSIQUES . . . . . .

NOM : . . . Madame LIEGEOIS . . . . . .
Prénoms : . . . Chantal . . . . . .
né le . . 9 Aout . . 1939 . à . . . ORLEANS . . . . . Dépt : LOIRET

1ère THESE : . Sur la réduction à l'électrode à gouttes de mercure des solutions chlorhydriques de titane IV en présence de différents polyols.
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

Vu et Approuvé
PARIS, le . 22 mars 1972 .
Le Président
de l'Université de PARIS VI